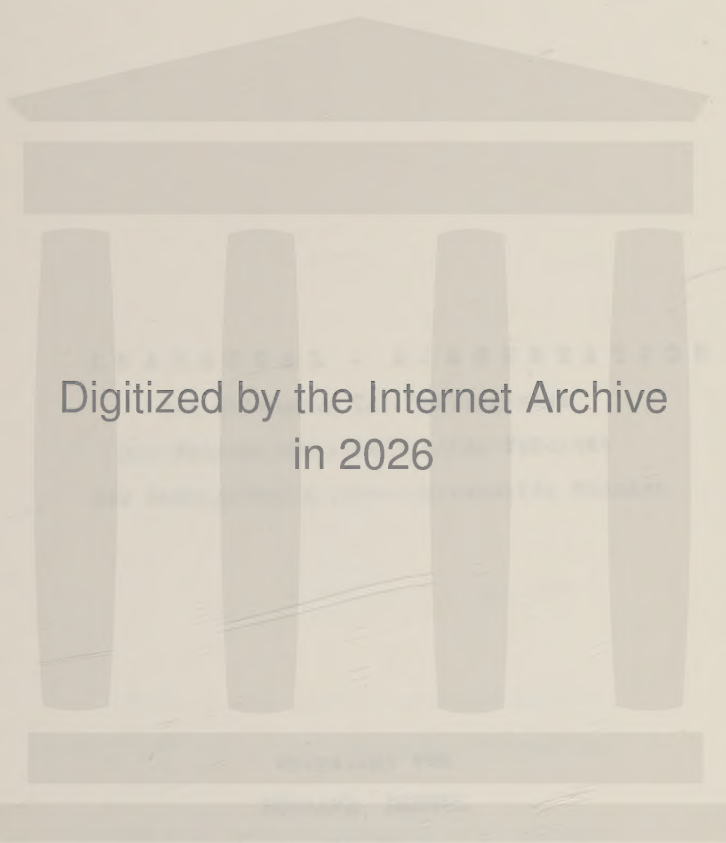


SYNTHESE UND UMWANDLUNG UNGESÄTTIGTER NITROKETONE

Eckhard Dehmel

1973



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SYNTHESE UND UMWANDLUNG
UNGESÄTTIGTER NITROKETONE

INAUGURAL - DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
ECKHARD DEHMEL
aus Lüneburg

München 1973



Berichterstatter: Prof. Dr. F. Eiden

Mitberichterstatter: Prof. Dr. Th. Severin

Tag der mündlichen Prüfung: 10.7.1973

Diese Arbeit wurde im Institut für Pharmakologie
und Lebensmittelchemie der Ludwig-Maximilians-
Universität München auf Anregung und unter der
Leitung von Herrn Professor Dr. Viktor Meyer
ausgeführt. Für seine gründliche Aufsichtnahme
und seine wertvollsten Ratschläge danke ich Herrn
Professor Meyerin herzlichst.

Meinen Eltern gewidmet

Diese Arbeit wurde im Institut für Pharmazie
und Lebensmittelchemie der Ludwig-Maximilians-
Universität München auf Anregung und unter An-
leitung von Herrn Professor Dr. Theodor Severin
angefertigt. Für seine großzügige Unterstützung
und stets wohlwollende Hilfe möchte ich Herrn
Professor Severin herzlich danken.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Theoretischer Teil	
1. Einleitung	1
2. Umsetzung verschiedener Ketone mit 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen	6
3. Methylierung der aci-Nitrogruppe	11
4. Umsetzung von Aldehyden mit 1-Nitro-2-di- methylamino-äthylen	22
5. Darstellung von 1.3-Dinitrobenzol-Derivaten aus aci-Nitrocarbonyl-Verbindungen und aci- Nitro-acetaldehyd	28
6. Darstellung von Derivaten des Pyrrols aus aci-Nitrocarbonyl-Verbindungen	39
7. Umwandlung von O-Methyl-aci-nitro-Verbin- dungen in Oxime	40
8. Intramolekulare Redoxreaktion bei α,β -unge- sättigten 4-Ketoaldehyden	44
9. Umwandlung einer aci-Nitroverbindung in ein Hydroxamsäurechlorid	51
10. Umwandlung der aci-Nitrogruppe in eine Car- bonylfunktion mit Ammoniumperoxodisulfat	53
11. Dimerisierung von aci-Nitro-propyliden-in- danon	59
12. Umwandlung der aci-Nitrogruppe in eine Car- bonylfunktion mit Zinn(II)-chlorid	60

II

	Seite
13. Umwandlung der aci-Nitrogruppe zum Oxim mit Natriumsulfit	63
14. Darstellung von Derivaten des 1-Nitro- 4-dimethylamino-butadiens	69
15. Umsetzung von 1-Nitro-4-dimethylamino- 2-phenyl-butadien-(1.3) mit CH-aciden Verbindungen	73
16. Darstellung von substituierten Nitroke= tenaminalen	76
17. Zusammenfassung	78
18. Literaturverzeichnis	81

Experimenteller Teil

1. 1-aci-Nitro-3-methyl-hexen-(2)-on-(4), Kalium-Salz, (<u>13</u>)	84
2. Gemisch von 1-aci-Nitro-hexen-(2)-on-(4), Kalium-Salz, (<u>15</u>) und 1-aci-Nitro-3-methyl- penten-(2)-on-(4), Kalium-Salz, (<u>16</u>)	84
3. 1-(2-aci-Nitro-äthyliden)-cycloheptanon-(2), Kalium-Salz, (<u>32</u>)	84
4. 4-aci-Nitro-2-methyl-1-phenyl-buten-(2)-on-(1), Kalium-Salz, (<u>38</u>)	84
5. 1-(2-aci-Nitro-äthyliden)-cyclopentanon-(2), Kalium-Salz, (<u>19</u>)	85
6. 1-(2-aci-Nitro-äthyliden)-cyclohexanon-(2), Kalium-Salz, (<u>23</u>)	85

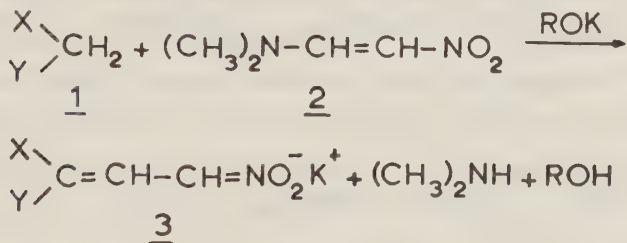
	Seite
7. 1.3-Bis-(2-aci-nitro-äthyliden)-cyclohexanon-(2), Dikalium-Salz, (<u>22</u>) aus Cyclohexanonanil(<u>26</u>) und <u>2</u>	86
8. 4-aci-Nitro-1-(4-nitro-phenyl)-buten-(2)-on-(1), Kalium-Salz, (<u>35</u>)	86
9. 4-aci-Nitro-2-benzoyl-buten-(2)-carbonsäure-(1), Dikalium-Salz, (<u>41</u>)	87
10. 4-aci-Nitro-crotonaldehyd, Kalium-Salz, (<u>44</u>)	87
11. 4-aci-Nitro-2-methyl-crotonaldehyd, Natrium- Salz, (<u>46</u>)	88
12. 4-aci-Nitro-2-phenyl-crotonaldehyd, Natrium- Salz, (<u>48 a</u>)	88
13. 4-aci-Nitro-2-phenyl-crotonaldehyd, Lithium- Salz, (<u>48 b</u>)	89
14. 1-[2-(O-Methyl-aci-nitro)-äthyliden]-cyclopenta- non-(2) (<u>20</u>)	90
15. 1-[2-(O-Methyl-aci-nitro)-äthyliden]-cyclohexa- non-(2) (<u>24</u>)	90
16. 1.3-Bis-[2-(O-Methyl-aci-nitro)-äthyliden]-cyclo- hexanon-(2) (<u>30</u>)	90
17. 1-[2-(O-Methyl-aci-nitro)-äthyliden]-cyclohepta- non-(2) (<u>33</u>)	91
18. 4-(O-Methyl-aci-nitro)-1-(4-nitro-phenyl)- buten-(2)-on-(1) (<u>36</u>)	91
19. 4-(O-Methyl-aci-nitro)-2-methyl-1-phenyl-buten-(2)- on-(1) (<u>39</u>)	91

	Seite
20. 1-[2-(O-Äthyl-aci-nitro)-äthyliden]-cyclohexa- non-(2) (<u>25</u>)	92
21. 4-Oximino-1-(4-nitro-phenyl)-buten-(2)-on-(1) (<u>63</u>)	92
22. 2-(2-Oximino-äthyliden)-tetralon-(1) (<u>65</u>)	93
23. 1.3-Dinitro-benzol (<u>49</u>) aus 4-aci-Nitro-croton= aldehyd (<u>44</u>)	93
24. 3.5-Dinitro-toluol (<u>50</u>)	93
25. 3.5-Dinitro-biphenyl (<u>51</u>)	94
26. 2.4-Dinitro-toluol (<u>54</u>) aus 1-aci-Nitro-penten-(2)- on-(4), Kalium-Salz, (<u>8</u>)	94
27. 3-Methyl-2-phenyl-pyrrol (<u>61</u>)	95
28. 3-Phenyl-pyrrol (<u>62</u>)	95
29. 3-Benzoylpropionsäure (<u>40</u>) aus <u>67</u>	96
30. 3-(p-Methoxy-benzoyl)-propionsäure (<u>72</u>) aus <u>71</u>	96
31. 2-Formylmethylen-indanon-(1) (<u>74</u>)	96
32. 2-Cyanmethylen-indanon-(1) (<u>75</u>)	97
33. 2-(2-Chlor-2-oximino-äthyliden)-indanon-(1) (<u>82</u>)	97
34. 2-(2-Oxo-propyliden)-indanon-(1) (<u>84</u>) aus <u>83</u>	98
35. 1-Phenyl-penten-(2)-dion-(1.4) (<u>88</u>) aus <u>87</u> mit Ammoniumperoxodisulfat	99
36. 2.3-Dimethyl-2.3-dinitro-1.4-bis-[indanon-(1)- yliden-(2)]-butan (<u>89</u>)	99
37. 1-Phenyl-penten-(2)-dion-(1.4) (<u>88</u>) aus <u>87</u> mit Zinn(II)-chlorid	100
38. 1-(4-Methoxy-phenyl)-penten-(2)-dion-(1.4) (<u>91</u>)	100
39. 4-Oximino-1-phenyl-penten-(2)-on-(1) (<u>92</u>) aus <u>87</u> mit Natriumsulfit	101

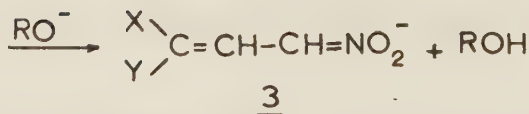
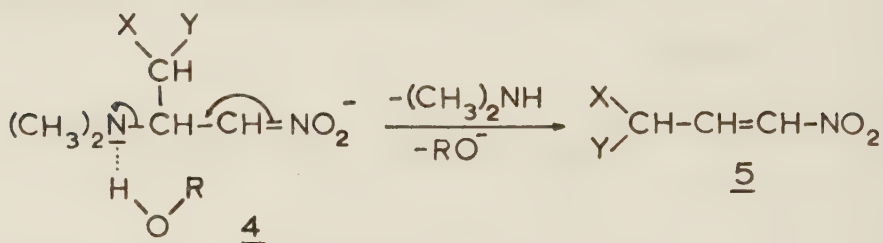
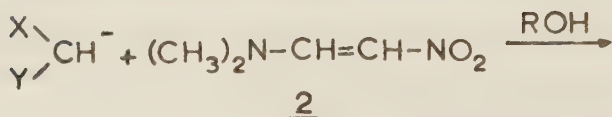
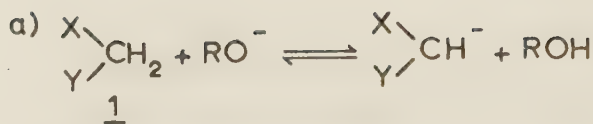
	Seite
40. Umsetzung von 1-Nitro-propen-(1) (<u>98</u>) mit Dimethyl- formamiddimethylacetal (<u>97</u>)	101
41. 1-Nitro-4-dimethylamino-2-phenyl-butadien-(1.3) (<u>101</u>)	102
42. 1-Nitro-2.4-bis-dimethylamino-butadien-(1.3) (<u>103</u>)	102
43. 1-aci-Nitro-2.6-diphenyl-hexadien-(2.4)-on-(6), Natrium-Salz, (<u>106</u>)	103
44. 1-aci-Nitro-5-methyl-2-phenyl-hexadien-(2.4)- al-(6), Natrium-Salz, (<u>108</u>)	103
45. 1-(O-Methyl-aci-nitro)-2.6-diphenyl-hexadien-(2.4)- on-(6) (<u>107</u>)	104
46. 1-Chlor-1-nitro-2.2-bis-piperidino-äthylen (<u>113</u>)	104
47. 1-Chlor-1-nitro-2.2-bis-diäthylamino-äthylen (<u>114</u>)	105

Theoretischer Teil

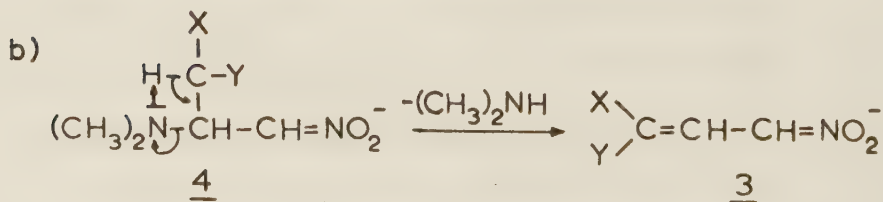
Die von Th. Severin und B. Brück ¹⁾ gefundene Umsetzung CH-acider Verbindungen (1) mit 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen (2) in Gegenwart von Alkoholat führt unter Abspaltung von Dimethylamin zu den Salzen der entsprechend substituierten aci-Nitropropen-Derivate (3). Diese Reaktion ist geeignet zur Einführung der aci-Nitroäthyliden-Gruppe in Verbindungen mit aktivierter Methyl- oder Methylen-Gruppe.



Es ist anzunehmen, daß sich bei diesen Umsetzungen, ähnlich wie bei einer Michael-Addition, zunächst das Anion der CH-aciden Verbindung an die durch die Nitrogruppe aktivierte Doppelbindung anlagert. Für den weiteren Reaktionsverlauf ergeben sich mehrere Möglichkeiten. Einmal könnte die Dimethylaminogruppe mit dem sie bindenden Elektronenpaar austreten. Dabei wird aber das Dimethylamidanion nicht frei auftreten, sondern vom Lösungsmittel ein Proton aufnehmen, so daß Dimethylamin entsteht. Das Nitropropen-Derivat 3 würde dann als CH-acide Verbindung mit Alkoholat unter Salzbildung weiterreagieren (a).



Andererseits könnten aus dem Addukt 4 die Dimethylamino-
gruppe und das zweite Proton der CH-aciden Komponente
gleichzeitig austreten (b).

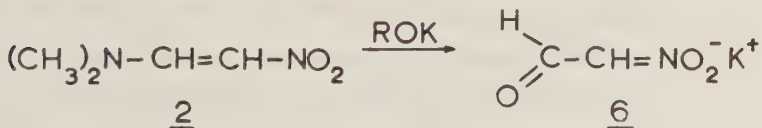


Diese Nitrovinylierungsreaktionen verlaufen also nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus und entsprechen im Prinzip den nucleophilen Substitutionsreaktionen an aktivierten Aromaten.

Die diskutierte Reaktion ist später von P.Adhikary ²⁾, H.J.Böhme ³⁾ und I.Schnabel ⁴⁾ auf eine größere Anzahl CH-acider Verbindungen sowie auf verschiedene α - oder β -substituierte Nitroenamine übertragen worden.

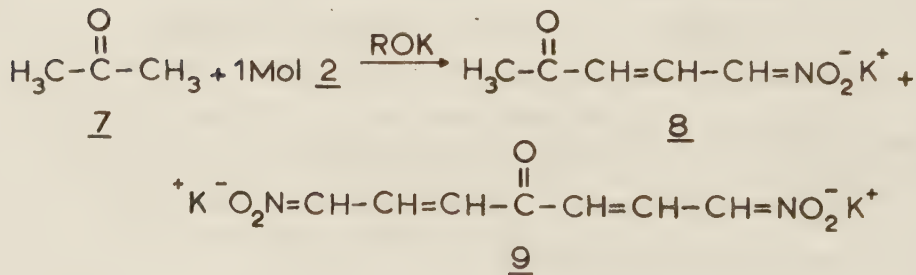
Als CH-acide Komponenten wurden Ketone, Cyanessigester, Malodinitril sowie Kohlenwasserstoffe wie Fluoren und Inden eingesetzt. Essigsäuremethylester und Acetonitril lassen sich dagegen als sehr schwach CH-acide Verbindungen mit Alkoholat und 2 nicht mehr zu den entsprechenden aci-Nitropropen-Derivaten umsetzen.

Bei ungenügender Acidität der CH-aciden Komponente reagieren die Alkoholationen dagegen mit 2 nach einer von I.Schnabel ⁵⁾ untersuchten Reaktion unter Bildung des Kalium-Salzes des aci-Nitro-acetaldehyds (6). Hierbei ist also ein nucleophiler Angriff des Alkoholations an der aktivierten Doppelbindung von 2 bevorzugt.



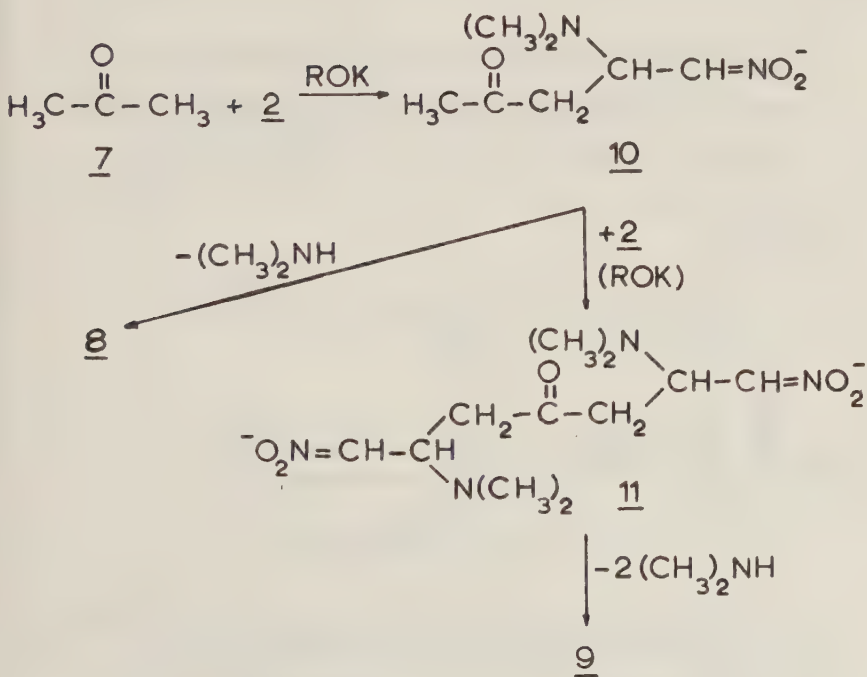
Die meisten bisher durchgeführten Umsetzungen CH-acider Verbindungen mit 2 beschränkten sich auf Aryl-Methyl-Ketone oder cyclische Ketone mit einer besonders reaktiven Methylengruppe wie Indanon ¹⁾. Ich habe daher untersucht, ob in der offenkettigen Reihe einfache Ketone mit einer oder zwei Methyl- oder Methylengruppen in Nachbarschaft zur Carbonylgruppe eine vergleichbare Reaktivität aufweisen.

Bekannt ist bereits die Reaktion von Aceton (7) mit 2 in Gegenwart von Kaliumäthylat ⁶⁾. Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen sollte man nur das Auftreten des Mononitrovinylierungsprodukts 8 erwarten. Es entsteht jedoch ein Gemisch aus mono- und bisnitrovinyliertem Aceton (8 und 9).

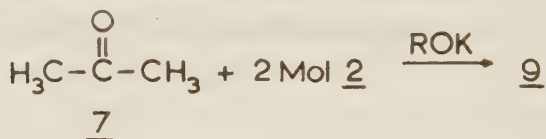


Dieser Befund ist überraschend. Man sollte annehmen, daß die Reaktivität der Methylgruppe des Mono-aci-nitroäthyliden-Derivates 8 im Vergleich zur Methylgruppe des Acetons vermindert ist, da sich die Carbonylgruppe in Konjugation zu einer aci-Nitro-Gruppe befindet. Gründe für die Bildung des Gemisches konnten bisher nicht angegeben werden.

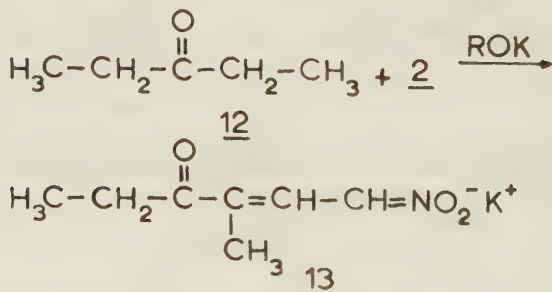
Ich nehme an, daß sich zunächst aus dem Carbanion des Acetons und 2 das Additionsprodukt 10 bildet. Reagiert dies Addukt, dessen Methylgruppe noch nicht desaktiviert ist, rasch genug unter dem Einfluß des Alkoholats mit einem zweiten Molekül 2 unter Bildung von 11, so wird durch anschließende Eliminierung von 2 Mol Dimethylamin das Bis-aci-nitroäthyliden-Derivat 9 gebildet.



Erfolgt dagegen Abspaltung von Dimethylamin aus dem Additionsprodukt 10, bevor dieses mit einem zweiten Molekül 2 reagiert, so erhält man 8. In reiner Form erhält man 8 nur bei Verwendung eines Überschusses an Aceton. Aus 1 Mol Aceton und 2 Mol 2 bildet sich dagegen ausschließlich 9.



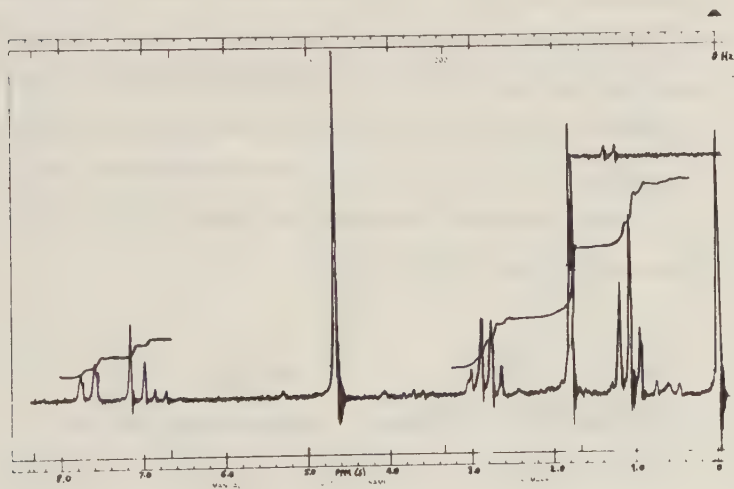
Beim Übergang vom Aceton (7) zum Diäthylketon (12) sollte man eine verminderte Reaktionsbereitschaft erwarten. Tatsächlich erhielt ich auch bei Verwendung von überschüssigem 2 nur das Mono-aci-nitroäthyliden-Derivat 13.



Die bisher beschriebenen Umsetzungen wurden in Äthanol durchgeführt. Eine deutliche Verbesserung der Reaktionsbedingungen konnte hier und in anderen Fällen dadurch erzielt werden, daß Acetonitril oder überwiegend Acetonitril als Lösungsmittel verwendet wurde. Da die Salze

in Acetonitril weniger löslich sind als in Äthanol, entziehen sie sich somit Folgereaktionen. Daher erhält man die Salze in reinerer Form bei gleichzeitiger Erhöhung der Ausbeuten.

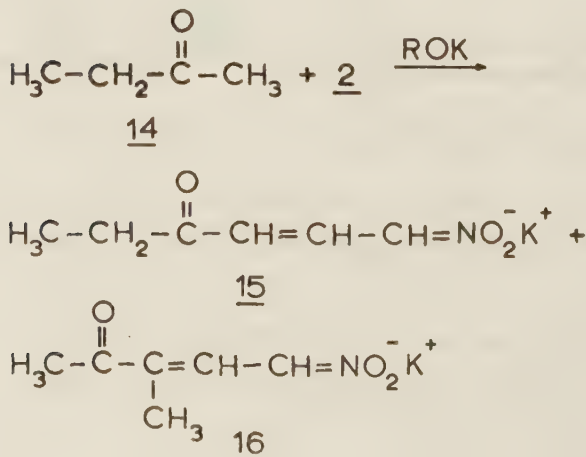
Die Struktur von 13 ergibt sich aus dem NMR-Spektrum, gemessen in Deuteriumoxid ⁷⁾. Ein Triplet bei τ 8.91 sowie ein Quadruplett bei τ 7.18 ($J = 7$ Hz) sind der Äthylgruppe zuzuordnen. Ein Singulett bei τ 8.20 wird durch die Methylgruppe hervorgerufen. Die beiden olefinischen Protonen erscheinen als Dubletts bei τ 2.90 und 2.30 ($J = 10$ Hz). Das Flächenverhältnis der Peaks beträgt 3:3:2:1:1.



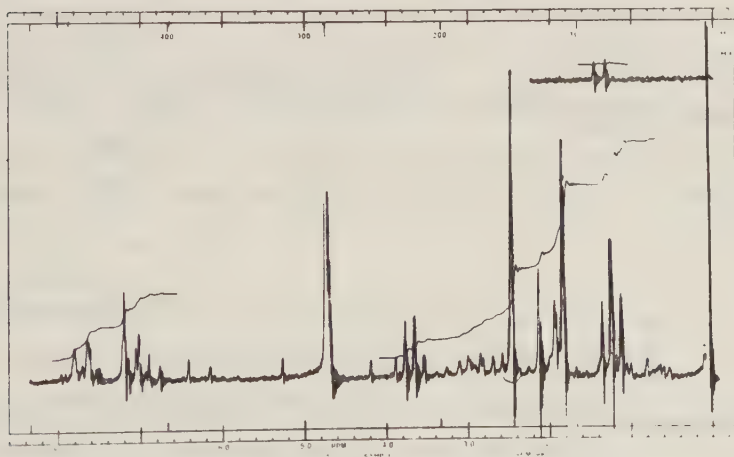
NMR-Spektrum von 13 in Deuteriumoxid ⁷⁾.

Daß bei der Umsetzung von Diäthylketon (12) mit 2 nur eine Methylengruppe nitrovinyliert wird, ist wohl hauptsächlich auf eine sterische Behinderung zurückzuführen. Dadurch erfolgt die Anlagerung des Carbanions von 12 an 2 verglichen mit Aceton langsamer, während die Abspaltung von Dimethylamin noch mit vergleichbarer Geschwindigkeit verläuft. Die zweite Methylengruppe ist nach dieser Reaktion desaktiviert und reagiert nicht weiter.

Nach diesem Ergebnis sollte man unter gleichen Reaktionsbedingungen bei Verwendung von Methyläthylketon (14) als CH-acider Komponente eine Nitrovinylisierung überwiegend an der Methylgruppe erwarten. Man erhält aber ein Gemisch aus den Kalium-Salzen des 1-aci-Nitro-hexen-(2)-on-(4) (15) und des 1-aci-Nitro-3-methyl-penten-(2)-on-(4) (16) im Verhältnis von etwa 1:1. Es ist überraschend, daß hierbei die Methylengruppe eine gleiche Reaktivität aufweist wie die α -ständige Methylgruppe.

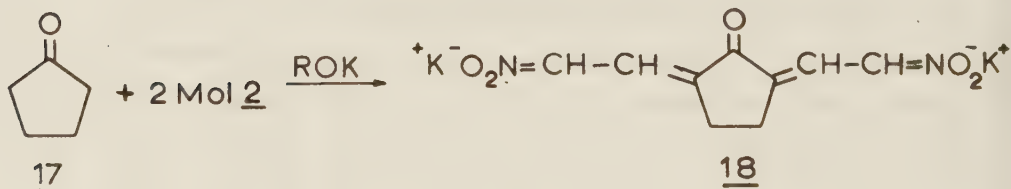


Im NMR-Spektrum des Gemisches, gemessen in Deuteriumoxid⁷⁾, sind ein Triplett bei τ 8.82 und ein Quadruplett bei τ 6.36 ($J = 7$ Hz) der Äthylgruppe von 15 zuzuordnen. Ein Singulett bei τ 7.60 wird durch die endständige Methylgruppe von 16 hervorgerufen. Die Methylgruppe an der olefinischen Doppelbindung von 16 erscheint als ein durch Allylkopplung schwach aufgespaltenes Signal bei τ 8.23 ($J = 1$ Hz). Die Methinprotonen beider Salze ergeben eine Signalgruppe von τ 2.13 bis 3.35. Aus der Integration der Signalflächen ist zu entnehmen, daß die beiden Salze im Mengenverhältnis von etwa 1:1 vorliegen.

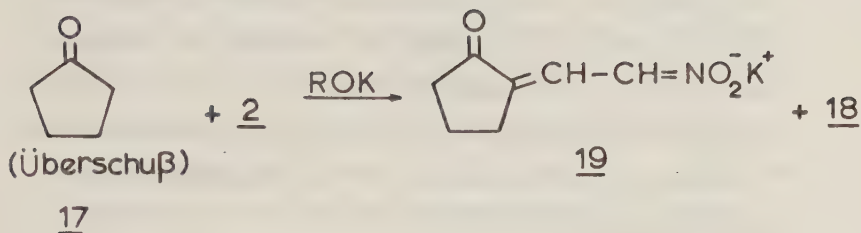


NMR-Spektrum eines Gemisches von 15 und 16 in Deuteriumoxid⁷⁾. Die Signale bei τ 7.9 und 8.1 sind auf eine Verunreinigung der Substanz zurückzuführen.

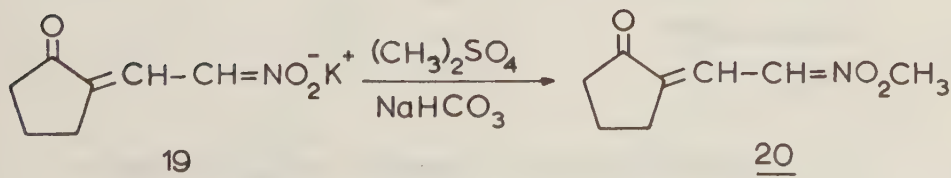
Auch an cyclischen Ketonen mit zwei aktivierten Methylen-
gruppen in α - und α' -Stellung wurden bereits Nitrovinylie-
rungsreaktionen durchgeführt. So hat I. Schnabel ⁵⁾ die Um-
setzung von Cyclopentanon (17) mit 2 untersucht. Es ist
bekannt, daß cyclische Ketone reaktiver sind als die ent-
sprechenden offenkettigen Ketone. Diese Tatsache zeigt sich
auch bei der Umsetzung von 2 mit Cyclopentanon (17). Während
man, wie schon erwähnt, aus Diäthylketon (12) auch mit über-
schüssigem 2 nur das Mononitrovinylierungsprodukt 13 er-
hält, führt die Reaktion von Cyclopentanon (17) mit 2 Mol 2
glatt und in hoher Ausbeute zum Bis-aci-nitroäthyliden-
Derivat 18.



Da es bisher nicht gelungen war, das Mononitrovinylierungs-
produkt des Cyclopentanons darzustellen, habe ich die Re-
aktionsbedingungen näher untersucht. Verwendet man einen
sehr hohen Überschuß an Cyclopentanon und Acetonitril als
Lösungsmittel, und fügt man die Lösung von Kalium in Ätha-
nol tropfenweise hinzu, so fällt ein Gemisch aus mono- und
bisnitrovinyliertem Keton aus.

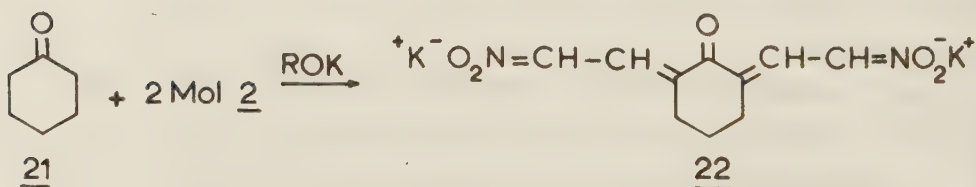


Aus dem Filtrat erhält man durch Fällung mit Äther einen Niederschlag, der vorwiegend aus 19 neben geringen Mengen 18 besteht. Nach vielen vergeblichen Trennungsversuchen gelang mir schließlich eine Auftrennung durch Chromatographie an Cellulose. Eine vollständige Reinigung ist jedoch auch so schwierig, und das Salz liefert keine einwandfreien Spektren. Zur Sicherung der Struktur wurde 19 mit Dimethylsulfat in Gegenwart von Natriumhydrogencarbonat methyliert. Dabei wurde 1-[2-(O-Methyl-aci-nitro)-äthyliden]-cyclopentanon-(2) (20) als gelbe kristalline Substanz erhalten.

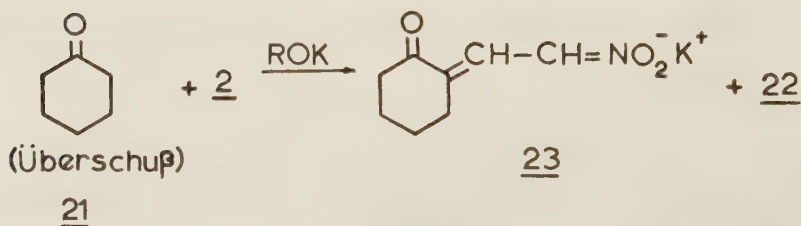


Im IR-Spektrum von 20 erscheint die Carbonylbande bei 1710/cm, während eine Bande bei 1565/cm der O-Methyl-aci-nitro-Gruppe zuzuordnen ist.

Auch bei Cyclohexanon (21) bereitet die Darstellung des bisnitrovinylierten Ketons 22 mit überschüssigem 2 keine Schwierigkeiten ⁵⁾.



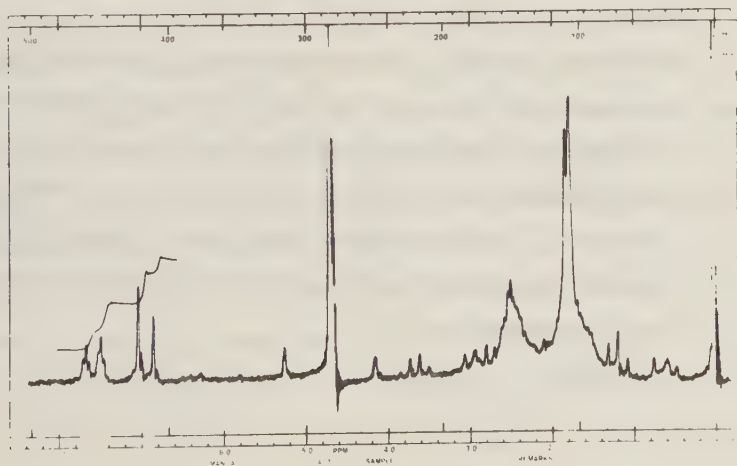
Die Darstellung des mononitrovinylierten Produktes ist dagegen wie schon beim Cyclopentanon (17) schwer durchführbar. Auch mit überschüssigem Cyclohexanon erhielt ich ein Gemisch aus dem gelben Mono- und dem roten Bis-aci-nitroäthyliden-Derivat (23 und 22) .



Um das Mengenverhältnis zugunsten von 23 zu verändern, wurde daher versucht, während der Reaktion sowohl die Konzentration von 2 als auch die des Alkoholats dadurch sehr niedrig zu halten, daß man gleichzeitig eine Lösung

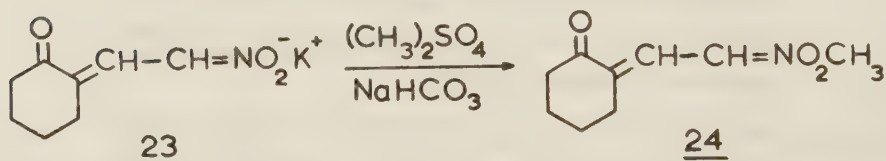
von 2 in Cyclohexanon/Acetonitril und eine Lösung von Kalium in Äthanol zu einer Mischung von 21 und Acetonitril zutropfen ließ. Nach dem Abfiltrieren des aus 22 und 23 bestehenden Niederschlages konnte man aus dem Filtrat fast reines 23 mit Äther fällen. Eine gute Trennung ist hier durch Chromatographie an einer Cellulosesäule erreicht worden.

Im NMR-Spektrum von 23, gemessen in Deuteriumoxid ⁷⁾, findet man je ein Duplett bei τ 2.40 und 3.06 ($J = 11$ Hz) für die beiden olefinischen Protonen. Die Signale des Dubletts bei τ 2.40 sind durch Allylkopplung schwach zu Triplets weiter aufgespalten ($J = 2$ Hz). Zwei breite Signalgruppen bei τ 7.50 und 8.20 sind den Methylenprotonen zuzuordnen. Infolge geringer Verunreinigungen liefert die Integration der Signalflächen keine genauen Werte.

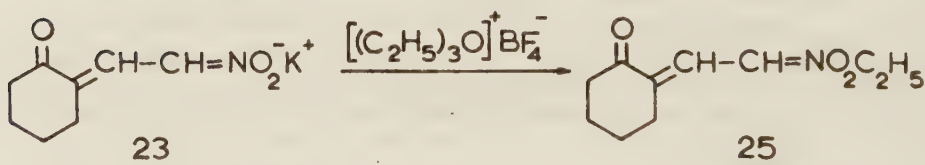


NMR-Spektrum von 23 in Deuteriumoxid ⁷⁾.

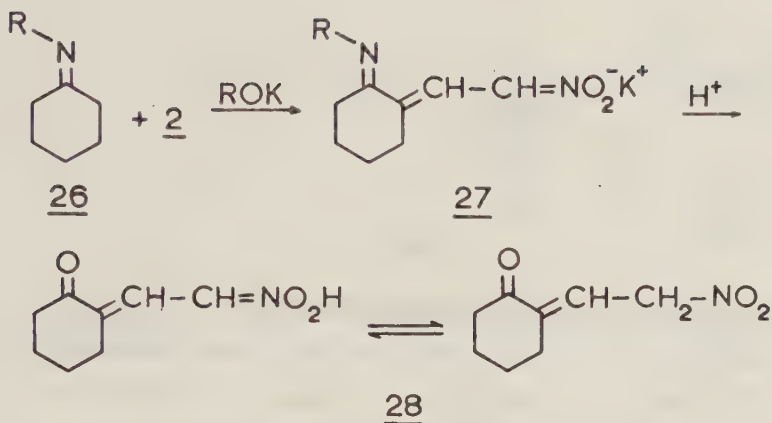
Zur Struktursicherung wurden wiederum Alkylierungsprodukte dargestellt. Bei der Methylierung von 23 mit Dimethylsulfat erhält man 1-[2-(O-Methyl-aci-nitro)-äthyliden]-cyclohexanon-(2) (24).



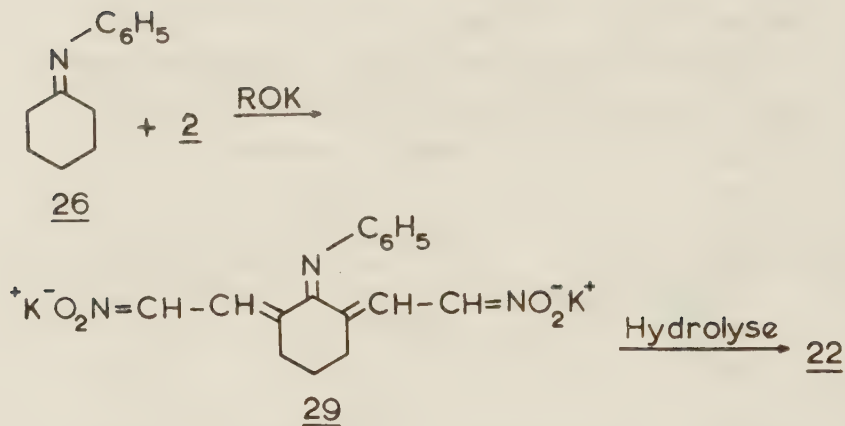
Wesentlich bessere Ausbeuten erhält man bei Äthylierung mit Triäthylloxonium-tetrafluoroborat in Methylenchlorid.



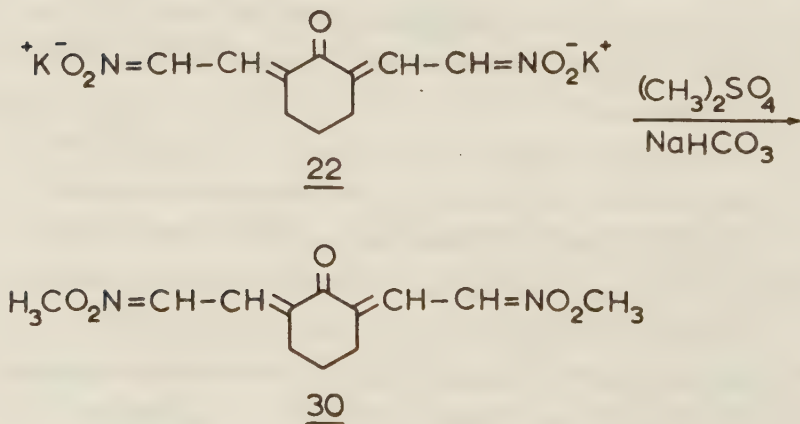
Setzt man an Stelle von Cyclohexanon heteroanaloge Verbindungen des Typs 26 ein, so könnte die Nitrovinylierungsreaktion auf Grund der verminderten CH-Acidität der Methylengruppen auf der Stufe des Mono-aci-nitroäthyliden-Derivats 27 stehenbleiben. Durch anschließende Hydrolyse erhielte man dann das Mononitrovinylierungsprodukt 28 des Cyclohexanons.



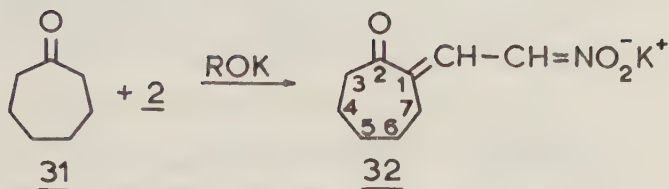
So wurde die Schiffsche Base Cyclohexanonanil ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) (26) mit 2 und Alkoholat umgesetzt. Der entstandene Niederschlag bestand jedoch hauptsächlich aus 6. Das eingedampfte Filtrat wurde chromatographisch an Cellulose getrennt. Ein gelber Vorlauf konnte nicht identifiziert werden. Eine rote Fraktion kristallisierte nach dem Entfernen des Lösungsmittels durch und wurde an Hand der NMR- und IR-Spektren als 22 identifiziert. 26 hatte sich also, wenn auch nur in geringem Umfang zweimal mit 2 umgesetzt. Das Auftreten der Carbonylfunktion kann so erklärt werden, daß die Cellulose bei der chromatographischen Auftrennung als Protonendonator wirkte, wodurch die vermutlich zunächst entstandene Verbindung 29 hydrolysiert wurde.



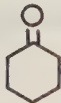
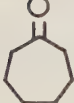
Auch 22 konnte mit Dimethylsulfat methyliert werden.



Die Umsetzung von Cycloheptanon (31) mit 2 führte nur zum Mono-aci-nitroäthyliden-Derivat 32.

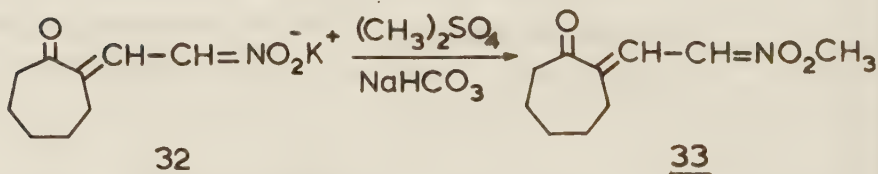


Hier bereitet die Darstellung des Bis-aci-nitroäthyliden-Derivats Schwierigkeiten. Dieser Befund ist überraschend, da die Enolisierungstendenz und damit die Reaktivität des Cycloheptanons zwischen der des Cyclopentanons und der des Cyclohexanons liegt, wie folgende Tabelle zeigt ⁸⁾:

Keton	Enolgehalt in % (in 70-proz. CH ₃ OH)
	0,09
	1,18
	0,56

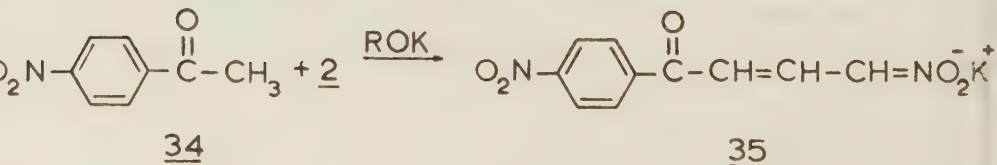
Die Struktur von 32 ergibt sich wieder aus dem NMR-Spektrum, gemessen in Deuteriumoxid ⁷⁾. Die olefinischen Protonen ergeben hier je ein Dublett bei τ 2.57 und 3.01 ($J = 10$ Hz). Die Methylenprotonen am C-Atom 3 und am C-Atom 7 erscheinen als breite Signalgruppe bei τ 7.40 (4 H). Die restlichen Methylenprotonen rufen eine ebenfalls breite Signalgruppe bei τ 8.30 (6 H) hervor.

Bei der Methylierung von 32 erhält man 1-[2-(O-Methyl-aci-nitro)-äthyliden]-cycloheptanon-(2) (33).

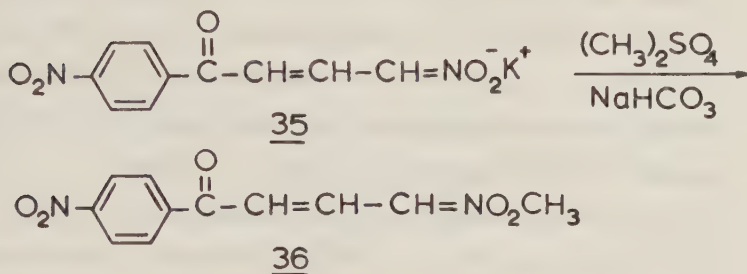


Im IR-Spektrum von 33 erscheint die Carbonylbande bei 1670/cm. Eine charakteristische Bande bei 1555/cm ist der O-Methyl-aci-nitro-Gruppe zuzuordnen.

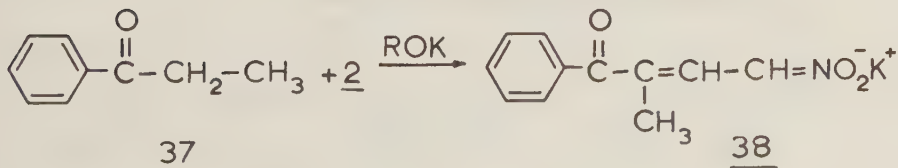
Acetophenon und verschiedene ringsubstituierte Derivate reagieren glatt mit 2 und Alkoholat ¹⁾. Als Beispiel sei die noch nicht untersuchte Umsetzung von p-Nitroacetophenon (34) angeführt, wobei in 70-proz. Ausbeute das Kalium-Salz des 4-aci-Nitro-1-(4-nitro-phenyl)-buten-(2)-on-(1) (35) erhalten wurde.



Bei der Methylierung von 35 mit Dimethylsulfat erhält man 4-(O-Methyl-aci-nitro)-1-(4-nitro-phenyl)-buten-(2)-on-(1) (36)

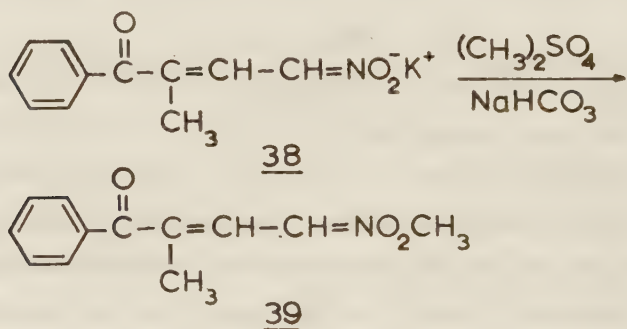


Es war nun von Interesse, ob die Nitrovinylierungsreaktion bei Substitution der Methylgruppe des Acetophenons ebenso gut durchführbar ist. Nach den bisherigen Ergebnissen sollte man annehmen, daß der Ersatz eines Wasserstoff-Atoms durch eine Alkylgruppe zu einer verminderten Reaktionsbereitschaft führt. Die Umsetzung von Propiophenon (37) mit 2 und Alkoholat bereitet jedoch keine Schwierigkeiten, und man erhält in hoher Ausbeute das Kalium-Salz des 4-aci-Nitro-2-methyl-1-phenyl-buten-(2)-on-(1) (38).

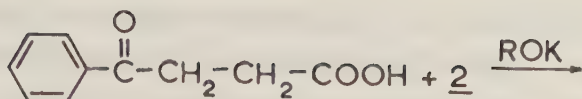


Im NMR-Spektrum, gemessen in Deuteriumoxid ⁷⁾, erkennt man bei τ 8.07 ein durch Allylkopplung schwach aufgespaltenes Signal der Methylgruppe ($J = 1$ Hz). Die beiden olefinischen Protonen erscheinen als zwei Dubletts bei τ 2.88 und 2.62 ($J = 10$ Hz). Ein verbreitertes Signal bei τ 2.43 ist den Phenylprotonen zuzuordnen. Das Verhältnis der Peakflächen beträgt erwartungsgemäß 3:1:1:5.

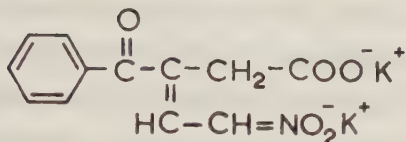
Bei der Methylierung von 38 mit Dimethylsulfat erhält man 4-(O-Methyl-aci-nitro)-2-methyl-1-phenyl-buten-(2)-on-(1) (39)



Auch 3-Benzoylpropionsäure (40) läßt sich mit 2 unter Bildung des Dikalium-Salzes der 4-aci-Nitro-benzoyl-buten-(2)-carbonsäure-(1) (41) nitrovinylisieren.

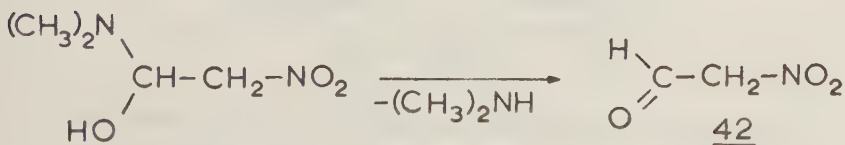
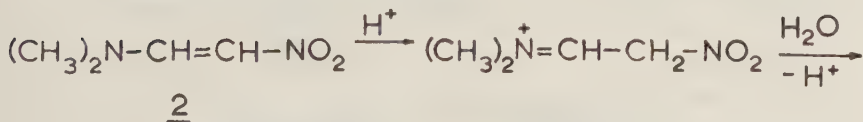


40



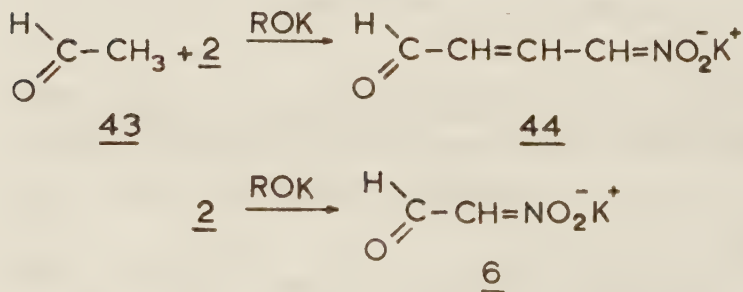
41

Da die CH-acide Komponente eine freie Carboxylgruppe enthält, ist bei dieser Reaktion der Zusatz von 2 Mol Alkohol erforderlich. Außerdem ist darauf zu achten, daß man das Reaktionsgemisch erst mit der Base und dann mit 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen (2) versetzt, da 2 durch Säuren angegriffen wird, eine Reaktion, die in Gegenwart von Wasser zur Bildung von Nitroacetaldehyd (42) führt ⁵).



Die Struktur von 41 ergibt sich wieder aus dem in Deuterium-oxid ⁷⁾ gemessenen NMR-Spektrum. Die Methylenprotonen erscheinen als Singulett bei τ 6.63. Zwei Dubletts bei τ 2.97 und 2.60 sind den beiden Methinprotonen zuzuordnen ($J = 11$ Hz). Ein Peak des Dubletts bei tieferem Feld wird von dem breiten Signal der Phenylprotonen überlagert, welches bei τ 2.47 erscheint. Das Verhältnis der Peakflächen beträgt 2:1:1:5.

Noch nicht untersucht wurden bisher Umsetzungen von 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen (2) mit Aldehyden. Auf Grund der größeren CH-Acidität von Aldehyden im Vergleich zu Ketonen sollte man eine erhöhte Reaktionsfähigkeit erwarten. So wurde zunächst Acetaldehyd (43) mit 2 und Kaliumäthylat umgesetzt. Dabei wurde ein kristalliner Niederschlag erhalten, der aus den Kalium-Salzen des 4-aci-Nitrocrotonaldehyds (44) und des aci-Nitro-acetaldehyds (6) bestand.

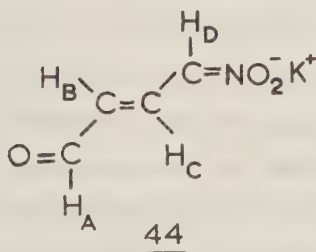


Neben der Nitrovinylierungsreaktion war also hier die schon früher erwähnte unerwünschte Nebenreaktion des Alkohols mit 2 eingetreten. Da dieser Befund nicht auf eine ungenügende CH-Acidität des Aldehyds zurückgeführt

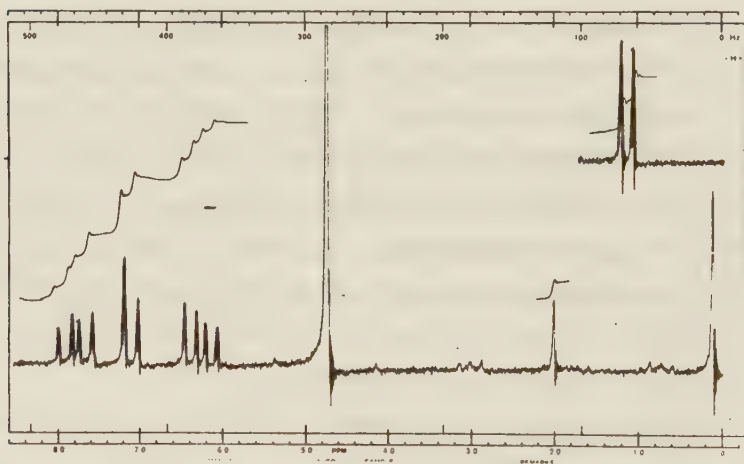
werden kann, müssen andere Gründe für die verminderte Reaktionsbereitschaft von 43 mit 2 vorliegen.

Es liegt die Vermutung nahe, daß wegen der besonders hohen Carbonylaktivität der Aldehyde in Konkurrenz zur Nitrovinylierungsreaktion in starkem Umfang Aldolbildung eintritt, wodurch der Acetaldehyd der Nitrovinylierungsreaktion teilweise entzogen wird. Für eine Aldoladdition spricht auch die beim Zufügen des Alkoholats zum Reaktionsgemisch beobachtete exotherme Reaktion. Da bereits katalytische Mengen der Base für die Aldolbildung ausreichen, stehen somit genügend Alkoholationen zur Verfügung, die in Konkurrenz mit den Carbanionen des Aldehyds mit 2 unter Bildung von 6 reagieren können. Die Nebenreaktion kann man zurückdrängen, wenn man die Umsetzung bei 0° mit überschüssigem Aldehyd ausführt. Aus der wäßrigen Lösung eines Gemisches von 44 und 6 läßt sich reines 44 durch Zusatz von Kaliumacetat ausfällen.

Die Struktur von 44 ergibt sich aus dem in Deuteriumoxid ⁷⁾ gemessenen NMR-Spektrum:



H_A erscheint als Dublett bei τ 0.65 ($J_{AB} = 8$ Hz). H_B ergibt ein doppeltes Dublett bei τ 3.80 ($J_{BC} = 15$ Hz). Die große Kopplungskonstante läßt auf trans-Stellung von H_B und H_C schließen. H_C erscheint ebenfalls als doppeltes Dublett bei τ 2.28 ($J_{CD} = 10$ Hz), und für H_D findet man ein Dublett bei τ 2.95. Der Peak bei τ 8.10 ist auf eine geringe Verunreinigung mit Kaliumacetat zurückzuführen.

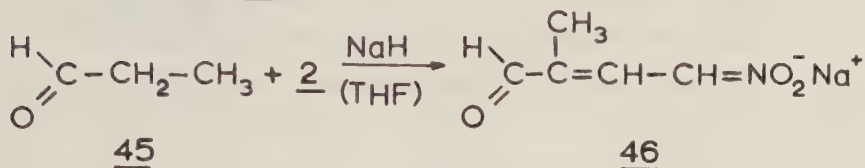


NMR-Spektrum von 44 in Deuteriumoxid ⁷).

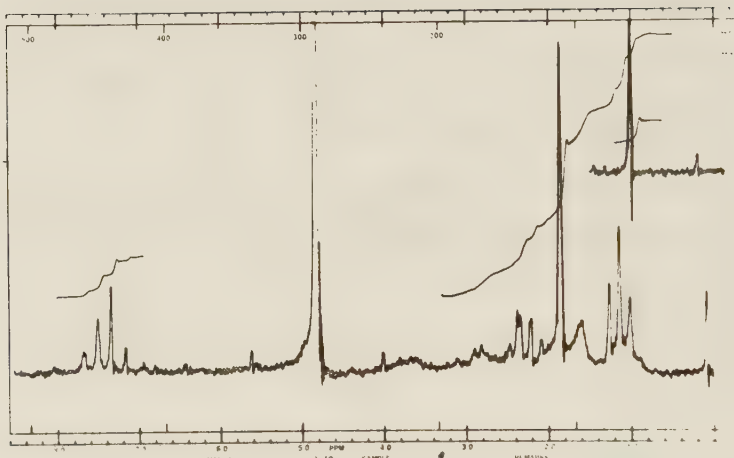
6 zeigt je ein Dublett bei τ 0.30 und 3.33 ($J = 8$ Hz), so daß man bei einem Gemisch von 44 und 6 das Mengenverhältnis aus den Signalf Flächen ermitteln kann.

Bei der Umsetzung von Propionaldehyd (45) mit 2 und Alkoholat in Äthanol tritt die Bildung von 6 noch stärker in den Vordergrund. Daher wurde versucht, die Nitrovinylierungsreaktion nicht mit Alkoholat, sondern mit Natrium-

hydrid als Base in aprotischem Medium durchzuführen. So erhielt ich bei der Umsetzung in Tetrahydrofuran das reine Natrium-Salz des 4-aci-Nitro-2-methyl-crotonaldehyds (46).

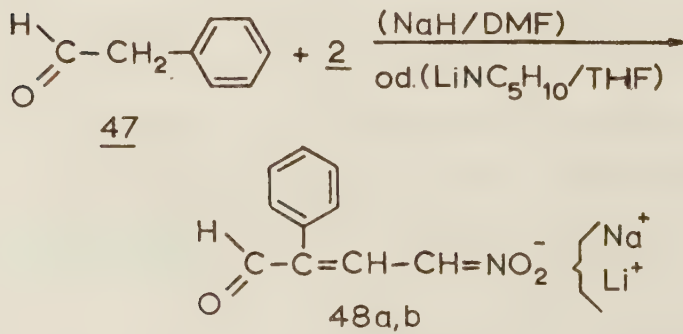


Im NMR-Spektrum von 46 erscheint das Proton der Aldehydgruppe als Singulett bei τ 0.72. Zwei Dubletts bei τ 2.78 und 2.42 sind den beiden übrigen Methinprotonen zuzuordnen ($J = 11$ Hz), während die Methylprotonen ein durch Allylkopplung um 1 Hz aufgespaltenes Signal bei τ 8.21 ergeben.

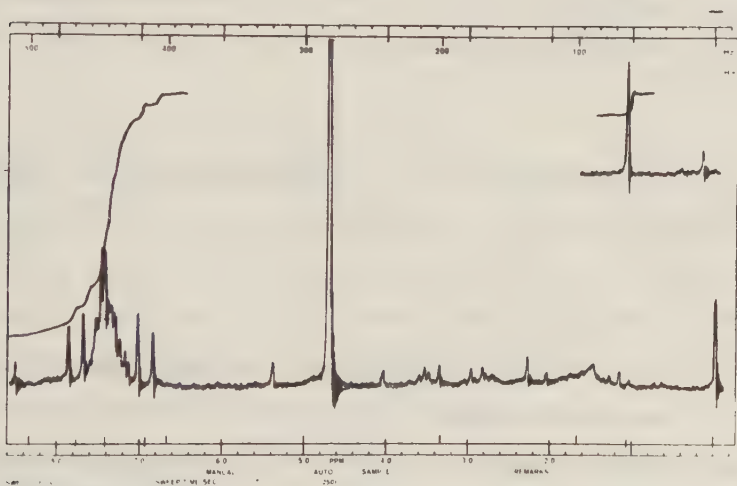


NMR-Spektrum von 46 in Deuteriumoxid ⁷⁾. Die Signalgruppe bei τ 7.6 und 9.0 sind auf eine Verunreinigung der Substanz zurückzuführen.

Ähnlich gelingt es, Phenylacetaldehyd (47) mit 2 und Natriumhydrid in Dimethylformamid zum Natrium-Salz des 4-aci-Nitro-2-phenyl-crotonaldehyds (48 a) umzusetzen. Mit Lithiumpiperidid in Tetrahydrofuran ist auch das entsprechende Lithium-Salz (48 b) zugänglich.



Die NMR-Spektren beider Salze, gemessen in Deuteriumoxid ⁷⁾, sind identisch: die Phenylprotonen ergeben ein Multiplett, zentriert bei τ 2.60. Das Proton der Aldehydgruppe erscheint als Singulett bei τ 0.58. Die beiden übrigen olefinischen Protonen ergeben je ein Dublett bei τ 3.07 und 2.22 ($J = 10$ Hz). Das Verhältnis der Signalflächen beträgt 1:5:1:1.



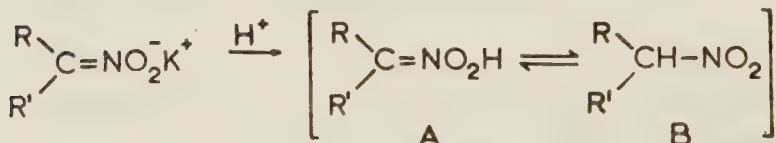
NMR-Spektrum von 48 in Deuteriumoxid ⁷⁾.

Nach dem Vinylogieprinzip sollte sich Crotonaldehyd bei der Nitrovinylierungsreaktion ähnlich verhalten wie Acetaldehyd. Bei der Umsetzung mit 2 in Gegenwart von Alkoholat entstand aber überwiegend 6. Hier dürfte der Umsetzung mit 2 die ausgeprägte Tendenz des Crotonaldehyds zur Selbstkondensation in Gegenwart von Basen entgegen-

wirken. Bereits in Gegenwart von sekundären Aminen entstehen Dimerisierungs- und Trimerisierungsprodukte ⁹⁾.

Bei der Umsetzung in aprotischen Lösungsmitteln erhielt ich nur zersetzliche Produkte.

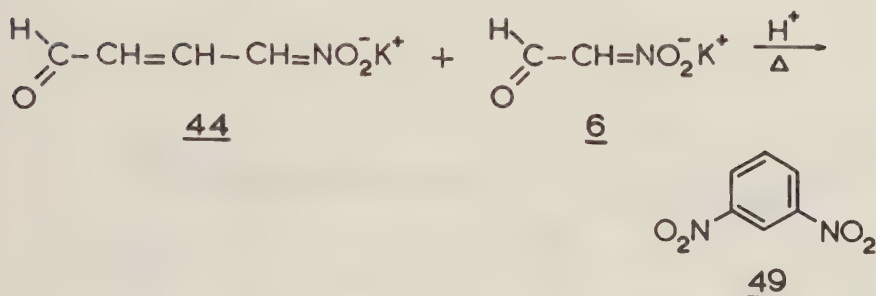
Läßt man auf nitrovinylierte Ketone, welche durch Konjugation der aci-Nitro-Gruppe mit der Carbonylgruppe resonanzstabilisiert sind, in wäßriger Lösung unter Eiskühlung verdünnte Säuren einwirken, so fallen die entsprechenden freien Nitroverbindungen kristallin oder als Öle aus ¹⁾.



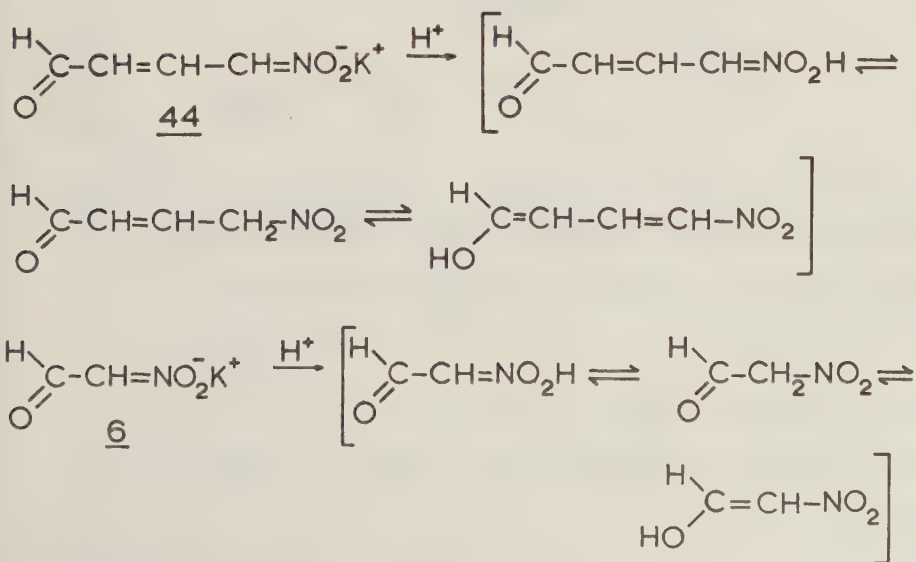
Ob die dabei entstehenden protonierten Verbindungen in der aci-Nitroform A oder in der Nitroform B vorliegen, ist weitgehend vom Lösungsmittel abhängig. In polaren Lösungsmitteln wie Methanol liegt vorwiegend die Form A vor, während in unpolaren Lösungsmitteln wie Methylenchlorid oder Chloroform die Form B überwiegt ¹⁾.

Ich habe versucht, durch Ansäuern der wäßrigen Lösung des Gemisches von 4-aci-Nitro-crotonaldehyd (44) und aci-Nitro-acetaldehyd (6) 44 von 6 zu trennen, da 6 durch Zusatz von Säuren nicht ausgefällt wird. Dabei erhielt ich aber nicht den protonierten 4-aci-Nitro-crotonaldehyd, sondern 1.3-Dinitrobenzol (49) in 20-proz. Ausbeute. 44 und 6 reagieren also miteinander

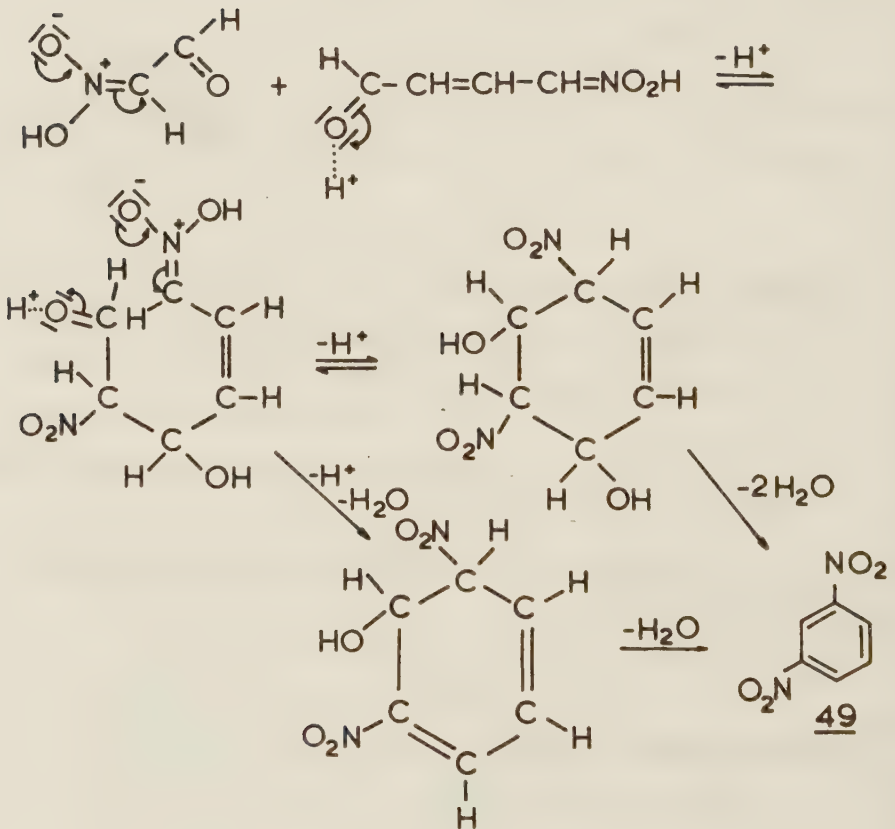
in Gegenwart von Säure unter Ausbildung eines aromatischen Ringsystems ; Temperaturerhöhung beschleunigt die Reaktion.



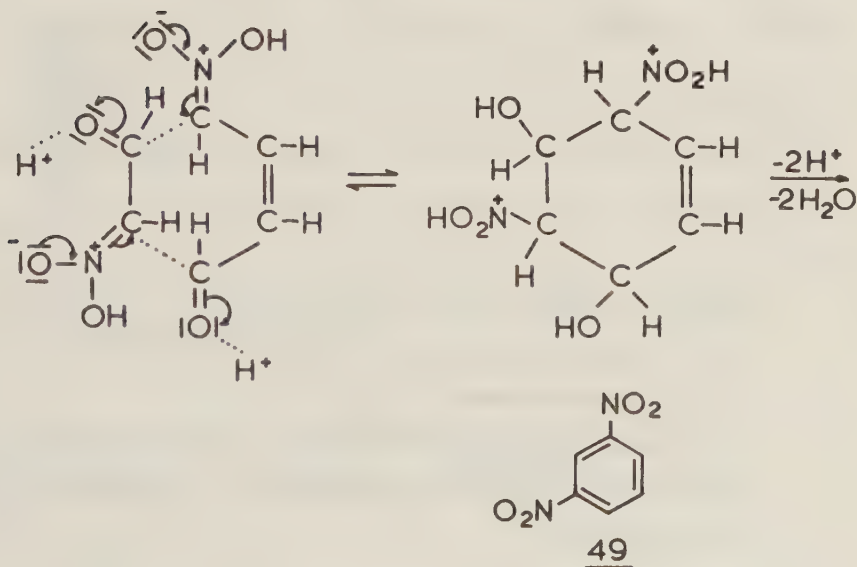
Sowohl 44 als auch 6 haben in der protonierten Form - wie aus den tautomeren Grenzformeln ersichtlich - gleichzeitig die Funktionen einer Carbonyl- und einer aktiven Methylenkomponente, so daß durch zweimalige Kondensation die Ausbildung eines aromatischen Ringsystems erfolgen kann.



Folgendes Formelschema gibt den möglichen Reaktionsverlauf wieder:



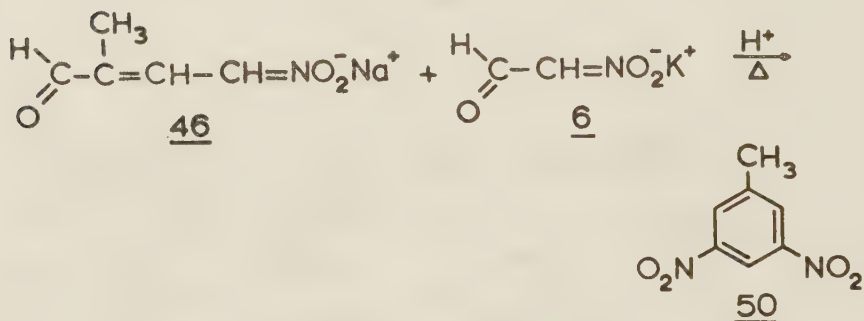
Die beiden Additionsschritte könnten eventuell auch synchron über einen cyclischen Übergangszustand verlaufen:



Beim Ansäuern des reinen Kalium-Salzes des 4-aci-Nitro-crotonaldehyds (44) erhielt ich nur zersetzliche Produkte. Da nitrovinylierte Aldehyde im Vergleich zu nitrovinylierten Ketonen reaktionsfähiger sind, erfolgte möglicherweise Polykondensation.

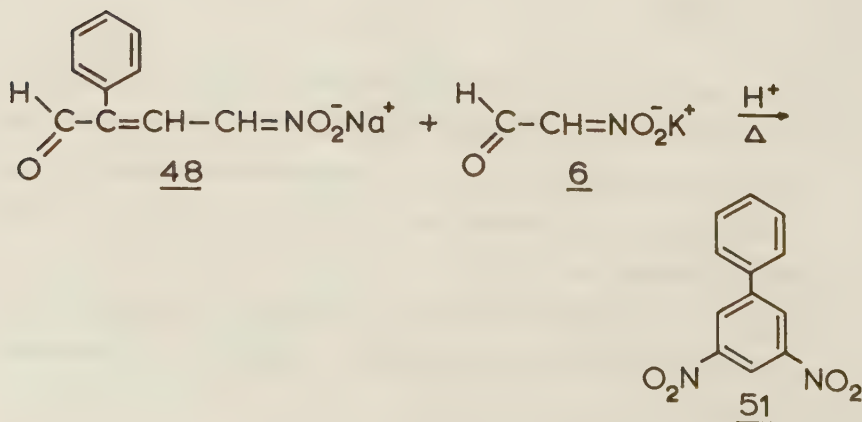
Es wurde weiterhin untersucht, ob auch die Umsetzung von 4-aci-Nitro-2-methyl-crotonaldehyd (46) mit 6 in Gegenwart

von Säure zum entsprechenden 1,3-Dinitrobenzol-Derivat führen würde. Tatsächlich erhielt man dabei 3,5-Dinitro-toluol (50) in 24-proz. Ausbeute.



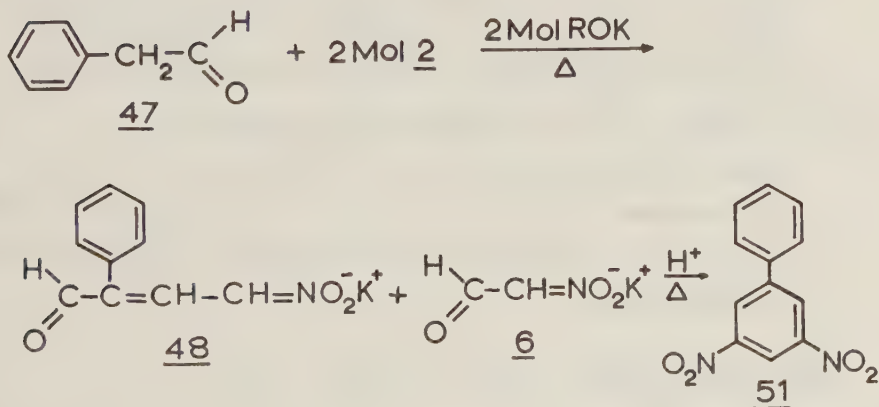
50 ist bekanntlich durch direkte Nitrierung von Toluol nicht zugänglich und wurde früher aus 3,5-Dinitro-anilin über das Diazoniumsalz hergestellt.¹⁰⁾

4-aci-Nitro-2-phenyl-crotonaldehyd (48) läßt sich mit 6 unter gleichen Reaktionsbedingungen zu 3,5-Dinitro-biphenyl (51) umsetzen.

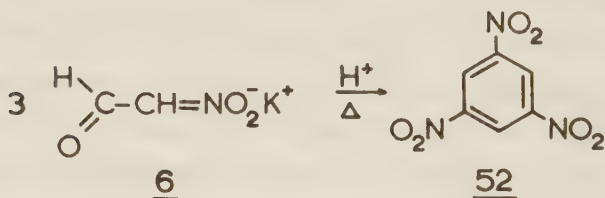


Auch 51 ist durch direkte Nitrierung von Biphenyl nicht zugänglich und ist nach der Methode von Gomberg-Bachmann-Hey dargestellt worden ¹¹⁾.

Für die Darstellung der Dinitrobenzol-Derivate ist es nicht in jedem Falle erforderlich die aci-Nitroverbindung erst zu isolieren. Reagiert der betreffende Aldehyd auch in Alkohol/Alkoholat mit 2 in wesentlichem Umfang, so erhitzt man 1 Mol Aldehyd und 2 Mol 2 zunächst mit überschüssigem Alkoholat, wobei ein Gemisch aus dem entsprechenden Nitrovinylierungsprodukt und 6 entsteht. Nach dem Ansäuern wird erneut erhitzt, und man erhält das Dinitrobenzol-Derivat. Dieses bequeme "Eintopfverfahren" lieferte bei der Umsetzung von Phenylacetaldehyd (47) mit 2 in 40-proz. Ausbeute 3.5-Dinitro-biphenyl (51) .



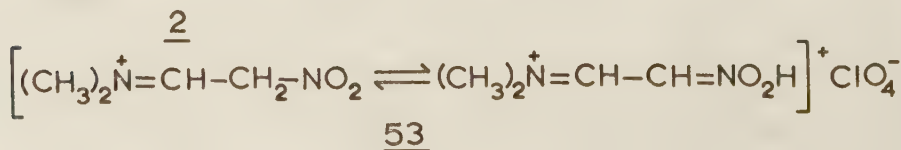
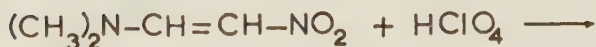
Als Nebenprodukt entsteht bei der Darstellung der Dinitrobenzol-Derivate stets etwas 1.3.5-Trinitrobenzol (52), welches aus drei Molekeln Nitroacetaldehyd gebildet wird.



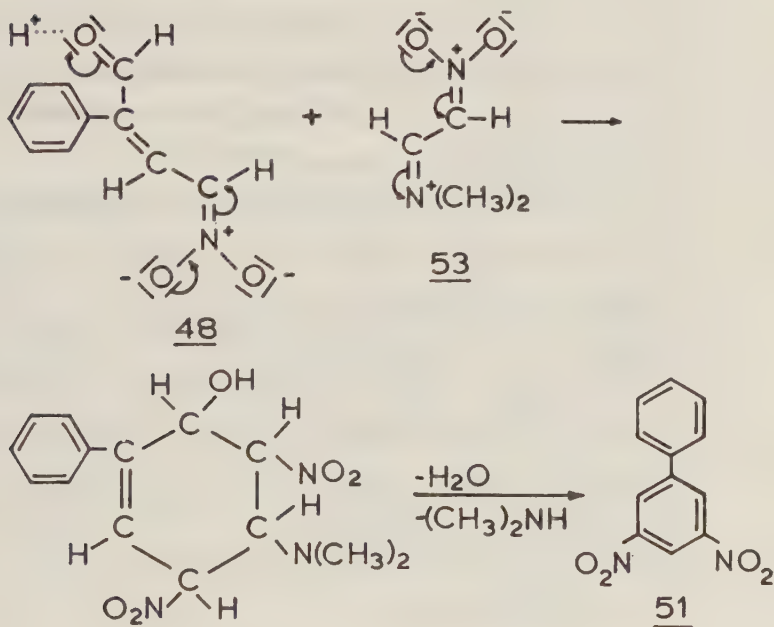
Beim Ansäuern der Salze 46 und 48 trat wie bei 44 Zersetzung ein.

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von 51 besteht darin, daß man eine Lösung von 48 und 2 in Eisessig in Gegenwart von konz. Salzsäure erhitzt. 2 wird dabei - wie schon erwähnt - durch die Säure zum Nitroacetaldehyd (42) hydrolysiert, der dann mit 48 weiterreagiert. Bei diesem Verfahren ist die Ausbeute allerdings geringer.

1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen (2) läßt sich als Enamin protonieren. I. Schnabel ⁵⁾ setzte 2 in Eisessig mit wasserfreier Perchlorsäure um und erhielt dabei 53 als farblosen Niederschlag.

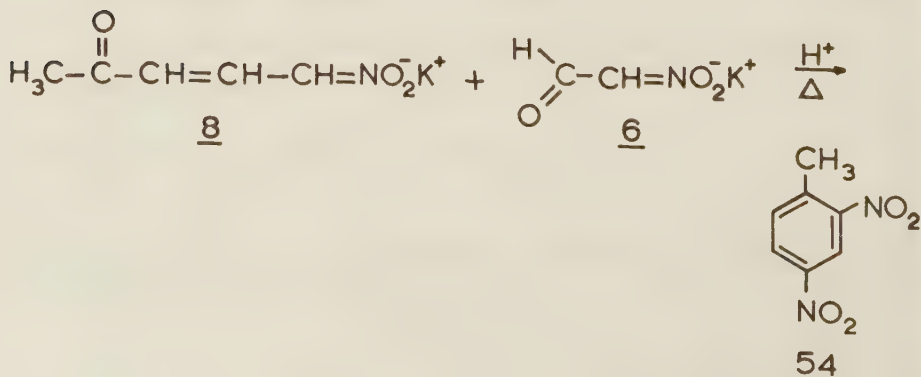


Da 53 als besonders reaktive Form von 2 aufzufassen ist, sollte bei der Umsetzung mit 48 unter Wasserausschluß in Gegenwart von Protonen eine hohe Ausbeute an 3,5-Dinitro-biphenyl (51) zu erwarten sein.



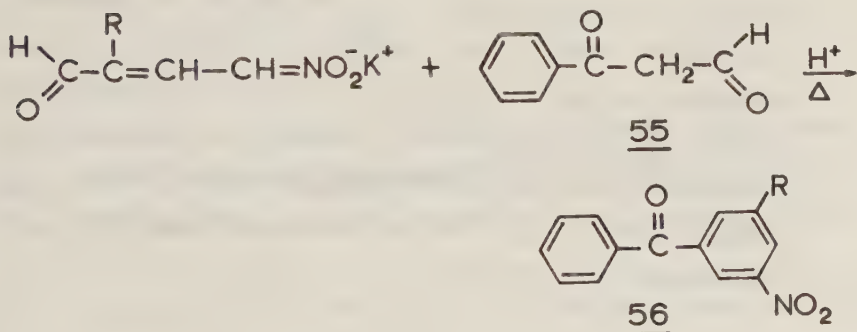
Die Reaktion wurde in einem Gemisch von Eisessig, wasserfreier Perchlorsäure sowie Acetonitril als Lösungsmittel bei Raumtemperatur durchgeführt. Dabei war aber auch nach mehreren Stunden dünn-schichtchromatographisch keine nennenswerte Bildung von 51 nachzuweisen. Erst nach Zusatz von Wasser, wobei 53 zu Nitroacetaldehyd hydrolysiert wird, setzt eine Cyclisierungsreaktion ein. Die Verwendung von protoniertem 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen an Stelle von Nitroacetaldehyd zur Darstellung von Dinitrobenzol-Derivaten bringt also keinen Vorteil.

Es wurde weiterhin untersucht, ob die aus Ketonen erhaltenen aci-Nitro-äthyliden-Derivate sich ebenfalls mit Nitroacetaldehyd zu den entsprechenden Dinitrobenzol-Derivaten cyclisieren lassen. Aus dem Kalium-Salz des 5-aci-Nitro-penten-(3)-on-(2) (8) und 6 erhielt ich beim Erhitzen mit Säuren 2,4-Dinitro-toluol (54). Die Ausbeute betrug allerdings nur 4 %. Es war zu erwarten, daß ein nitrovinyliertes Keton weniger reaktionsfähig sein würde als ein nitrovinlierter Aldehyd; trotzdem ist es erstaunlich, daß die Ausbeute so drastisch absinkt.

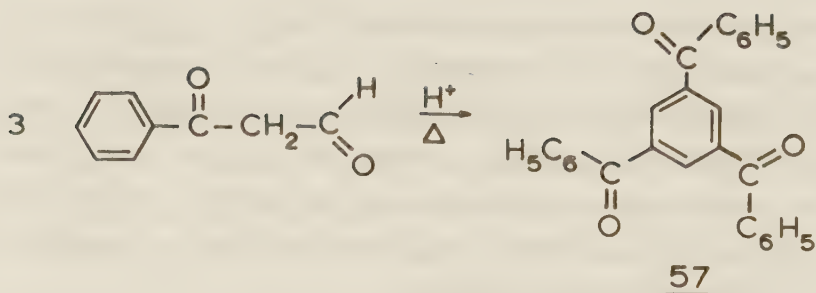


Bei der Umsetzung des Kalium-Salzes des 1-(2-aci-Nitro-äthyliden)-cyclopentanon-(2) (19) mit Nitroacetaldehyd wurde kein Ringschluß beobachtet. Die Bildung nur geringer Mengen der zu erwartenden Verbindung hätte leicht nachgewiesen werden können, da sich die Derivate des Dinitrobenzols an Aluminiumoxid mit Methylenchlorid von anderen Substanzen abtrennen lassen.

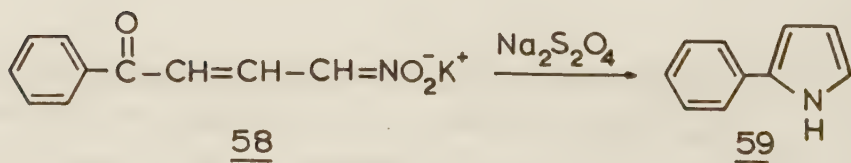
Wenn sich Benzoylacetaldehyd (55) ähnlich wie Nitroacetaldehyd mit aci-Nitroverbindungen zur Reaktion bringen ließe, so könnte man zu den entsprechend substituierten 3-Nitro-benzophenon-Derivaten (56) gelangen.



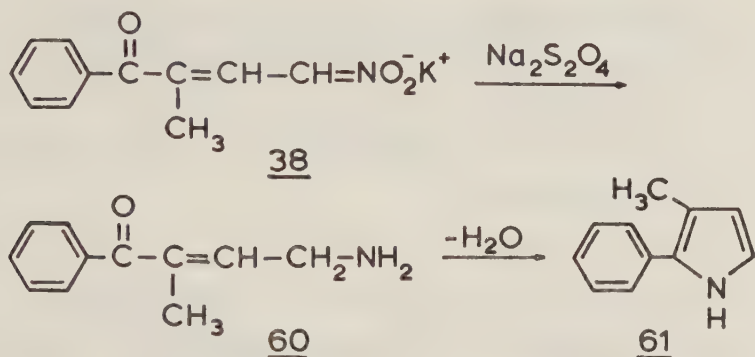
Bei der Umsetzung von 48 (R= C₆H₅) mit Benzoylacetaldehyd (55) erhielt ich aber nicht die zu erwartende Verbindung 56 (R= C₆H₅). Da 55 in Gegenwart von Säuren beim Erwärmen sehr leicht 1.3.5-Tribenzoyl-benzol (57) bildet ¹²⁾, entzieht es sich so einer Umsetzung mit der aci-Nitro-Verbindung.



Der Wert der geschilderten Nitrovinylierungsreaktionen für die präparative organische Chemie besteht darin, daß man eine aci-Nitrogruppe in vielfältiger Weise umwandeln kann. Schon früher hatten Th. Severin und B. Brück ¹⁾ durch Reduktion des aus Acetophenon und 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen (2) in Gegenwart von Kaliumäthylat erhaltenen Kalium-Salzes des 4-aci-Nitro-1-phenyl-buten-(2)-on-(1) (58) 2-Phenyl-pyrrol (59) erhalten. Als Reduktionsmittel wurde Natriumdithionit verwendet.

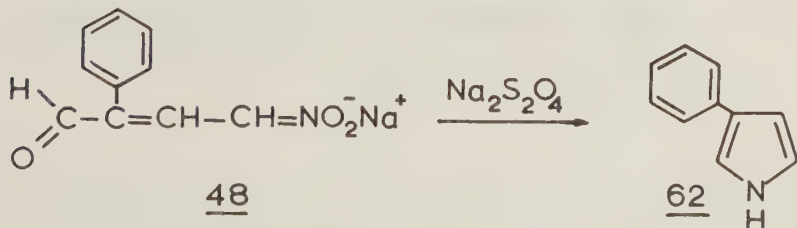


Derartige einfache Pyrrolsynthesen gelangen auch mit den von mir dargestellten aci-Nitroverbindungen. Bei der Einwirkung von Natriumdithionit auf 38 erhielt ich 3-Methyl-2-phenyl-pyrrol (61).



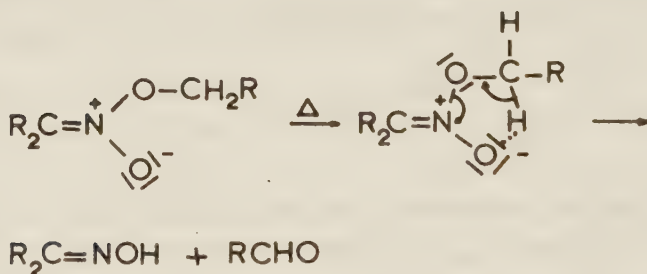
Die Nitrogruppe wird vermutlich zunächst zur Aminogruppe unter Bildung des Zwischenprodukts 60 reduziert. Aus 60 entsteht dann in einer intramolekularen Kondensationsreaktion 61.

Auf dem gleichen Wege erhielt ich aus 48 3-Phenyl-pyrrol(62).

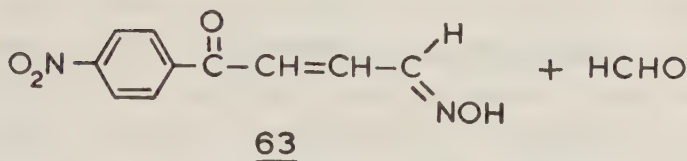
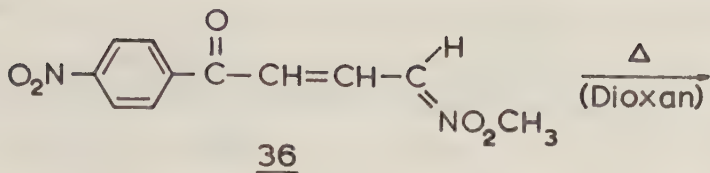


Diese Umsetzungen zeigen, daß die Einführung von Substituenten am Pyrrolkern variierbar ist.

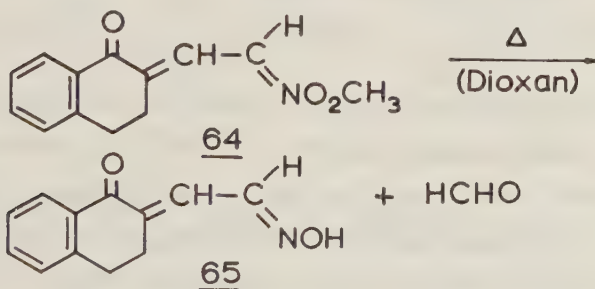
Salze von aci-Nitroverbindungen lassen sich allgemein am Sauerstoff alkylieren. O-Alkylierte aci-Nitroverbindungen disproportionieren beim Erhitzen unter Bildung der entsprechenden Oxime und Aldehyde. Diese Redoxreaktion findet sowohl in Lösung als auch ohne Lösungsmittel statt, und verläuft wahrscheinlich nach dem von L.A.Cohen und W.M. Jones ¹³⁾ vorgeschlagenen Mechanismus über einen cyclischen Übergangszustand.



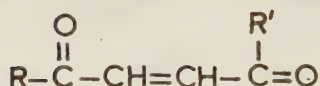
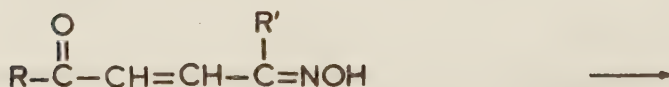
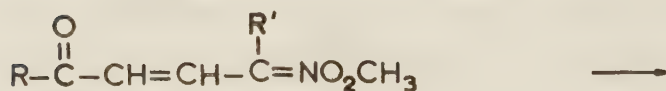
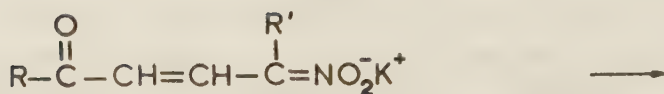
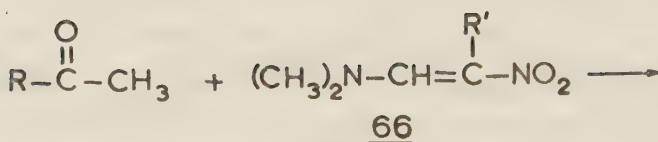
Aus 4-(O-Methyl-aci-nitro)-1-(4-nitro-phenyl)-buten-(2)-on-(1) (36) erhielt ich z.B. nach 3-4 stündigem Kochen in Dioxan unter Abspaltung von Formaldehyd in 80-proz. Ausbeute 4-Oximino-1-(4-nitro-phenyl)-buten-(2)-on-(1) (63) in Form farbloser Kristalle.



Ähnlich gelingt die Umwandlung von 2-[2-(O-Methyl-aci-nitro)-äthyliden]-tetralon-(1) (64) in 2-(2-Oximino-äthyliden)-tetralon-(1) (65).



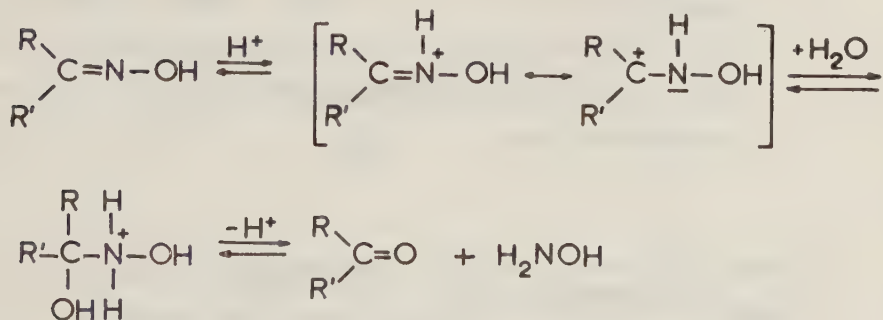
Allgemein lassen sich Oxime auf verschiedenen Wegen zu Carbonylverbindungen umsetzen. Damit bietet sich folgender Reaktionsweg zur Einführung der Formylmethylengruppe ($\text{R}'=\text{H}$) in CH-acide Verbindungen an:



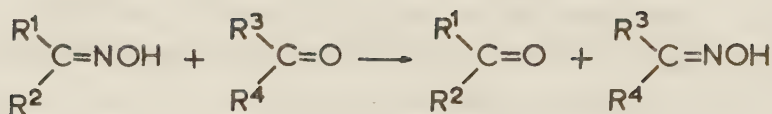
Die Reaktionsfolge ist bisher nur am Beispiel des 2-Nitro-1-dimethylamino-propens ($\text{R}' = \text{CH}_3$) (66) untersucht worden ¹⁴⁾.

Mit anders substituierten Nitroenaminen und dem Grundkörper 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen (2) selbst wurden solche Untersuchungen nicht durchgeführt. Man sollte erwarten, daß bei Verwendung von 2 α,β -ungesättigte Aldehyde mit einer Ketogruppe in 4-Stellung gebildet würden. Während, wie geschildert, die Synthese der Oxime relativ unproblematisch ist, nimmt jedoch die weitere Umsetzung zu Aldehyden einen unerwarteten Verlauf.

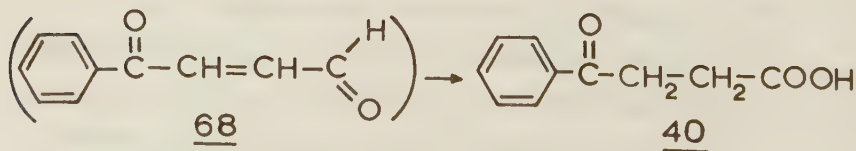
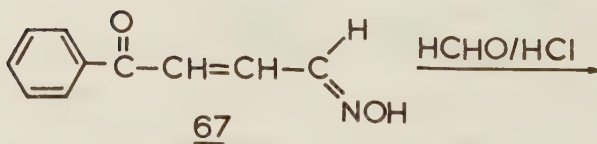
Die Hydrolyse der Oxime von Aldehyden und Ketonen erfolgt in saurem Medium, da die C=N-Doppelbindung durch Protonierung am Stickstoff für die Wasseranlagerung aktiviert wird. Da Aldehyde reaktiver sind als Ketone, lassen sich Aldoxime nicht so leicht hydrolysieren wie Ketoxime. Die Aldoxime zeigen aber auch untereinander ein unterschiedliches Verhalten bei der Hydrolyse. Oxime α,β -ungesättigter Aldehyde sind leichter hydrolysierbar als die Oxime gesättigter Aldehyde. Bei den hier untersuchten Fällen dürfte die noch vorhandene Carbonylgruppe eine Hydrolyse erschweren. Da es sich bei der Verseifung um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, entfernt man zweckmäßig das gebildete Hydroxylamin aus dem Hydrolysegleichgewicht.



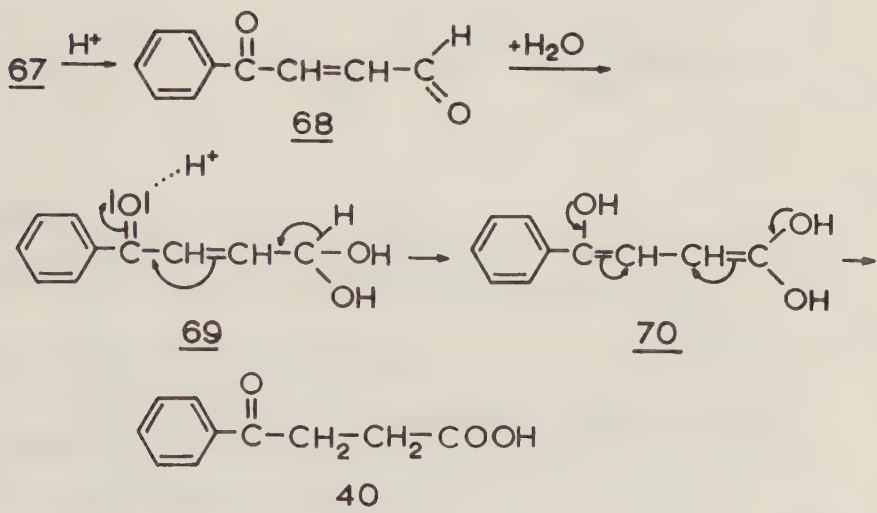
Dies geschieht entweder durch Reduktion mit Zinn(II)-chlorid oder schonender durch Zusatz einer reaktionsfähigen Carbonylverbindung, die das Hydroxylamin bindet. Die Gesamtreaktion ist dann eine Übertragung der Oximinogruppe (Umoximierung) nach folgendem Schema:



Als sehr reaktive Carbonylverbindung bietet sich Form-
aldehyd an. A.Lapworth und V.Steele ¹⁵⁾ erwärmten Oxime
mit 15-proz. Salzsäure und 40-proz. Formaldehydlösung
einige Stunden auf dem Wasserbad. H.Kullmer ¹⁴⁾ änderte
dieses Verfahren ein wenig ab, indem er das Oxim in Di-
oxan löste und dann mit Formaldehydlösung und Salzsäure
versetzte; er erhielt so auch ohne Zufuhr von Wärme in
glatter Reaktion die gewünschte Carbonylverbindung. Nach
dieser Methode sollte aus 4-Oximino-1-phenyl-buten-(2)-
on-(1) (67) der Ketoaldehyd 68 zugänglich sein. Es wurde
jedoch überraschend Benzoylpropionsäure (40) in 50-proz.
Ausbeute isoliert,



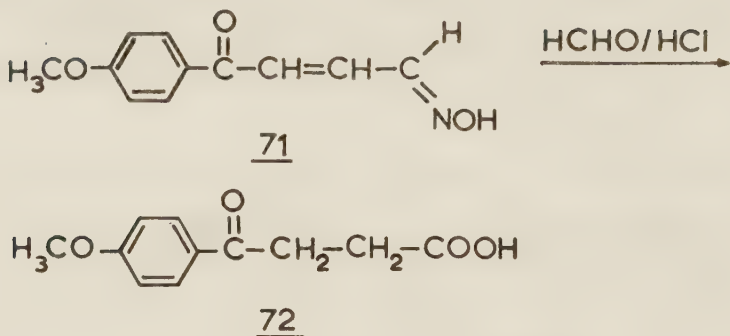
Das als Zwischenprodukt sicherlich anzunehmende Benzoylacrolein (68) war also durch eine intramolekulare ablaufende Redoxreaktion, wobei die Doppelbindung hydriert und die Formylgruppe oxidiert wird, in Benzoylpropionsäure (40) übergegangen.



1.2-Diketone zeigen verglichen mit einfachen Ketonen eine verstärkte Additionsbereitschaft und damit eine erhöhte Neigung zur Hydratisierung. Da 68 eine vinyloge 1.2-Dicarbonylverbindung ist, kann sich also leicht das Hydrat 69 bilden, das über die tautomere Form 70 in Benzoylpropionsäure (40) übergeht.

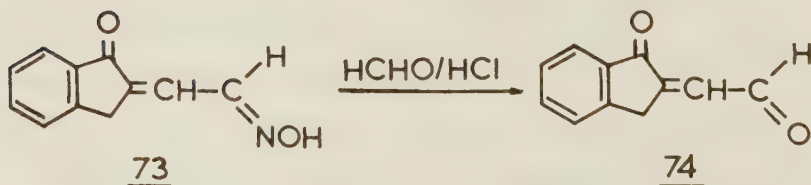
Auch bei der Hydrolyse von 4-Oximino-1-(4-methoxy-phenyl)-buten-(2)-on-(1) (71) trat diese Redoxreaktion unter Bildung von 3-(p-Methoxy-benzoyl)-propionsäure (72) auf;

die Ausbeute betrug hierbei 75 %.

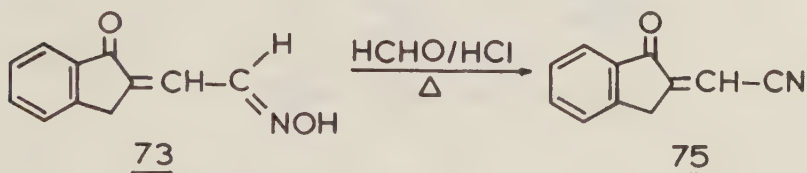


Überblickt man die Gesamtreaktion, so ist es eine Methode zur Einführung der Carboxymethylgruppe in CH-acide Verbindungen.

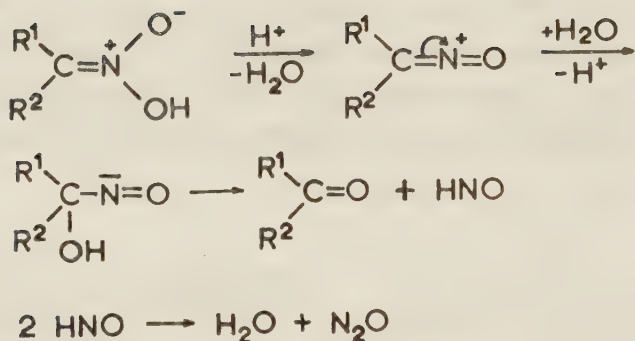
Die Hydrolyse von 2-(2-Oximino-äthyliden)-indanon-(1) (73) nahm dagegen den erwarteten Verlauf, und man erhielt 2-Formylmethylen-indanon-(1) (74) in 40-proz. Ausbeute. Allerdings ist bei Raumtemperatur eine Reaktionszeit von 24 Stdn. erforderlich.



Um die Umsetzung zu beschleunigen, wurde das Reaktionsgemisch unter Rückfluß erhitzt. Dabei trat aber keine Hydrolyse zum Ketoaldehyd 74, sondern Dehydratisierung der Oximgruppe unter Bildung von 2-Cyanmethylen-indanon-(1) (75) ein.

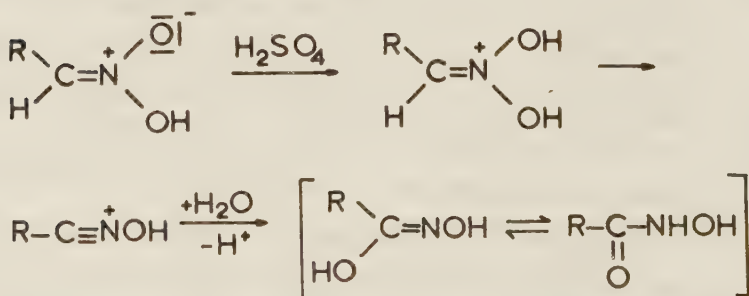


Die Nitrovinylieierung CH-acider Verbindungen und die einzelnen Schritte der geschilderten Reaktionsfolge verlaufen meist ohne Schwierigkeiten und mit guten Ausbeuten; nachteilig ist dabei, daß mehrere Reaktionsstufen erforderlich sind. Ich habe daher nach einfacheren Methoden gesucht, um die leicht zugänglichen Nitrovinylieierungsprodukte in Carbonylverbindungen umzuwandeln. Eine schon lange bekannte Methode ist die Nef-Reaktion¹⁶⁾. Hierbei entstehen bei der Behandlung von aci-Nitroverbindungen mit starken Mineralsäuren im pH-Bereich von 0,1 - 1 Ketone und Aldehyde. Die Reaktion stellt eine säurekatalysierte Hydrolyse der aci-Nitroverbindungen dar, für die folgender Reaktionsmechanismus angenommen werden könnte:

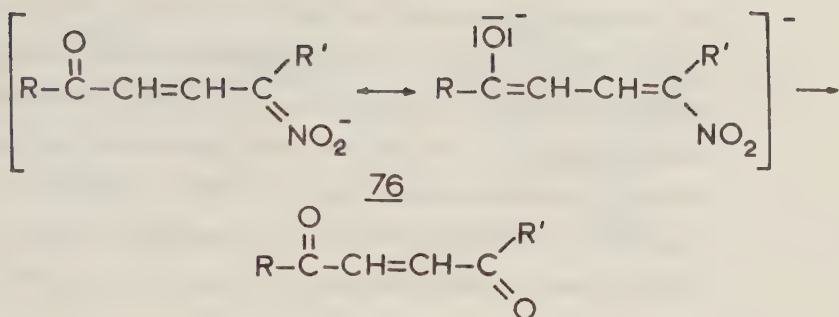


Es werden aber auch andere Wege diskutiert.

Die Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf die Salze primärer Nitroalkane führt dagegen zu Hydroxamsäuren, wobei W.E.Noland, J.H.Cooley und P.A.McVeigh¹⁷⁾ folgenden Mechanismus vorschlagen:

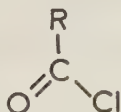
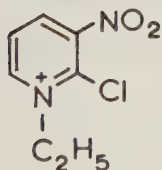


Der glatte Verlauf der Nef-Reaktion ist nicht nur pH-abhängig. Er wird dann erschwert, wenn elektronenziehende Gruppen die aci-Nitrogruppe stabilisieren. Dies ist z.B. bei Verbindungen des Typs 76 der Fall.



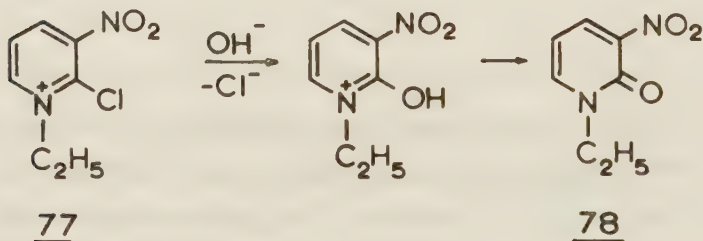
Bei solchen Verbindungen gelang es mir nur in geringem Umfang, durch Säuren allein eine Umwandlung der aci-Nitrogruppe in eine Carbonylgruppe zu erreichen. Auf jeden Fall blieben die Ausbeuten bei derartigen Versuchen vollkommen unbefriedigend.

Um eine Nef-Reaktion zu erzwingen, wurde an Stelle einer Protonsäure das sehr reaktionsfähige 2-Chlor-3-nitro-1-äthyl-pyridinium-tetrafluoroborat (77) eingesetzt. 77 ist, wie aus der Struktur ersichtlich, aktiver noch als ein Säurechlorid.

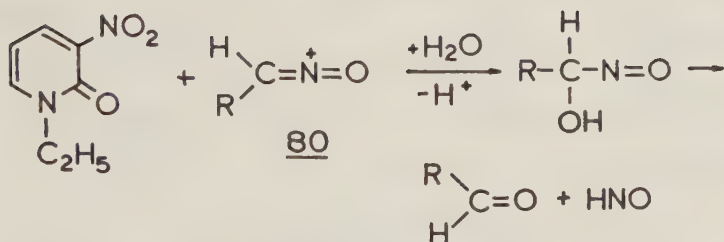
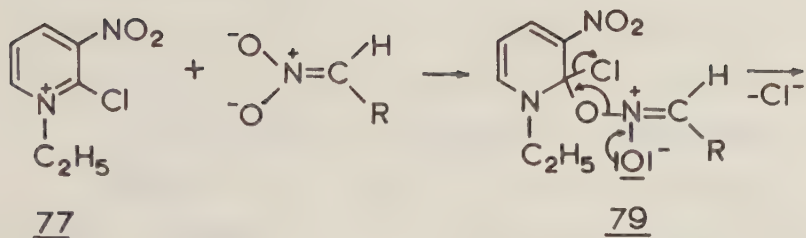


77

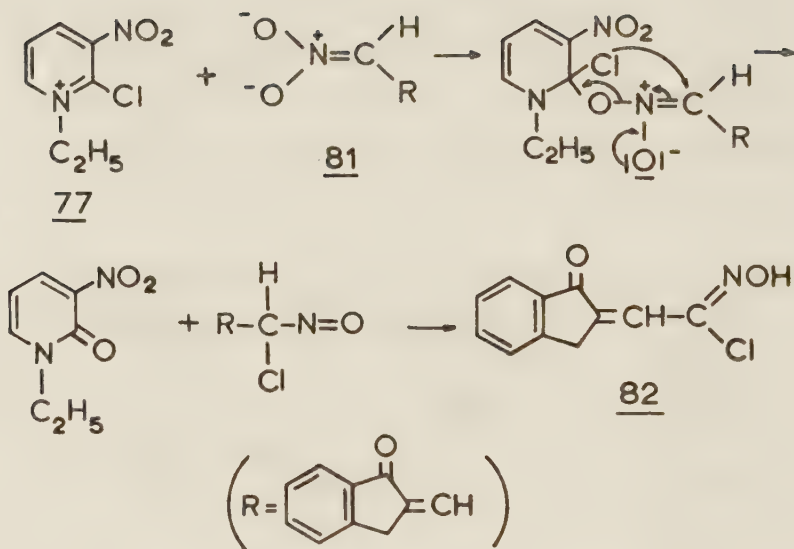
Auf Grund der mesomeren und induktiven Effekte der Nitrogruppe und des alkylierten Pyridinstickstoffs ist das C-Atom 2 nucleophil angreifbar. In Gegenwart von Wasser, Hydroxid- oder Alkoholationen wird ähnlich wie bei der nucleophilen Substitution an aktivierten Aromaten das Chloridion verdrängt. Die dabei entstehenden substituierten Pyridiniumsalze stabilisieren sich zum Pyridon (78)¹⁸⁾.



Ähnlich sollte unter Ausschluß von Wasser der Austausch des Chloridions gegen das Anion einer aci-Nitroverbindung möglich sein. Aus dem Additionsprodukt 79 könnte sich nach Abspaltung von Pyridon das bei der Nef-Reaktion anzunehmende Zwischenprodukt 80 bilden, aus welchem man nach Zusatz von Wasser eine Carbonylverbindung erhielte:



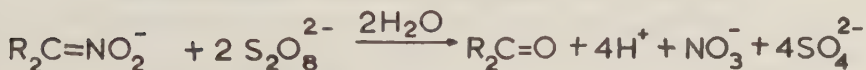
Zur Prüfung dieser Theorie wurde das Kalium-Salz des 2-(2-aci-Nitro-äthyliden)-indanon-(1) (81) mit 77 umgesetzt; als Lösungsmittel wurde Acetonitril/Methanol verwendet. Nach Zugabe von Wasser erhält man aber nicht wie erwartet 2-Formylmethyliden-indanon-(1) (74), sondern das Chloroxim 82, wobei die Ausbeute 50 % beträgt. Das verdrängte Chloridion wird also auf die aci-Nitroverbindung übertragen, wobei folgender Mechanismus anzunehmen ist:



Es müssen noch weitere Untersuchungen darüber durchgeführt werden, ob dies eine allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von Chloroximen aus aci-Nitroverbindungen ist.

Da also eine Nef-Reaktion bei den beschriebenen resonanzstabilisierten aci-Nitroverbindungen nicht oder nur schwer durchführbar ist, habe ich versucht, auf anderen Wegen eine direkte Umwandlung der aci-Nitrogruppe solcher Verbindungen in eine Carbonylfunktion zu erreichen.

Nach einem Verfahren aus neuerer Zeit von A.H.Pagano und H.Shechter ¹⁹⁾ gelingt die Umwandlung der aci-Nitrogruppe von Salzen primärer und sekundärer Nitroverbindungen in eine Carbonylgruppe durch Behandlung mit Peroxodisulfaten.



Die Reaktion wird in schwach alkalischem Milieu durchgeführt (pH 7 - 9.5) . Wie die Reaktionsgleichung zeigt, werden bei der Umsetzung Protonen frei, die durch Zusatz einer Base wie Natriumacetat abgefangen werden müssen. Neben den Carbonylverbindungen erhält man in einer Konkurrenzreaktion außerdem vicinale Dinitroverbindungen, die durch Dehydrodimerisierung der aci-Nitroverbindungen entstehen.



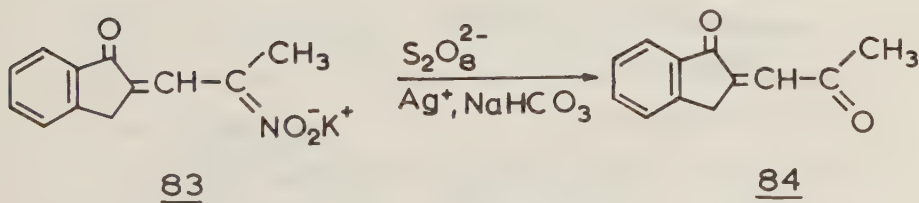
Die oft nur langsam verlaufenden Oxidationsreaktionen werden durch kataklytische Mengen Silberionen wesentlich beschleunigt. Erhöhte Temperatur und stärkere Verdünnung verändern das Verhältnis der Oxidationsprodukte zugunsten der Carbonylverbindung.

Geht man bei der Reaktion von den freien Nitroverbindungen aus, so ist darauf zu achten, daß man bei der Überführung in ihre Salze nur soviel Alkalihydroxid zu der Lösung zu-

Außerdem ist es zweckmäßig, die Oxidation in einem Zweiphasensystem durchzuführen. Durch Zugabe eines unpolaren Extraktionsmittels wie Chloroform zum Reaktionsgemisch werden die primären Oxidationsprodukte einer weiteren Umsetzung entzogen.

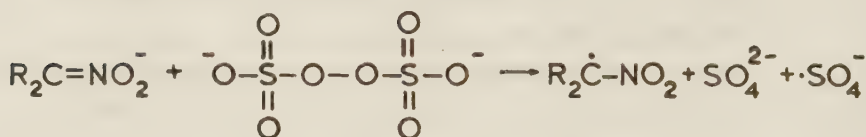
Es war nun von Interesse, ob auch α,β -ungesättigte aci-Nitroverbindungen des Typs 83 unter der Einwirkung von Peroxodisulfaten in die entsprechenden α,β -ungesättigten 1.4-Diketone überführt werden konnten. Die Oxidation sollte schwieriger als bei den bisher untersuchten einfachen Nitroverbindungen durchzuführen sein, da die in Konjugation zur aci-Nitrogruppe befindliche Carbonylgruppe das Molekül stabilisiert.

Bei der Umsetzung von 83 mit Peroxodisulfat erhielt ich jedoch in 51-proz. Ausbeute das Diketon 84.

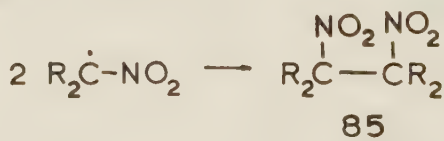


Das Auftreten eines durch Dehydrierung entstandenen Dimersierungsproduktes wurde nicht beobachtet. Dies ist somit der bisher einfachste Weg zur Synthese von 1.4-Dicarbonyl-

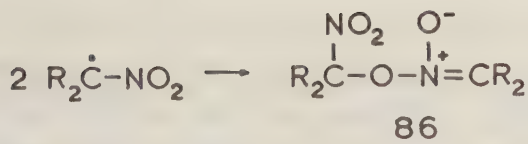
verbindungen. Der genaue Mechanismus dieser Redoxreaktionen ist nicht bekannt. Folgendes Schema wurde vorgeschlagen ¹⁹⁾:



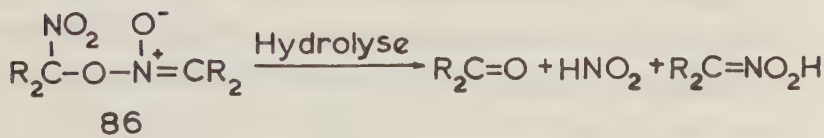
Bei der Reaktion wird vermutlich ein Elektron der aci-Nitrogruppe auf das Peroxodisulfation übertragen, wobei ein Sulfation und ein Sulfatradikalanion entstehen. Auf das Sulfatradikalanion könnte dann ein Elektron eines weiteren Moleküls der aci-Nitroverbindung übertragen werden, so daß bei beiden Reaktionsschritten jeweils ein Nitroalkylradikal entsteht. Diese könnten dann dimerisieren, wobei entweder die vicinalen Dinitroverbindungen (85)



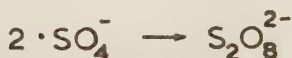
oder die isomeren α -Nitro-alkyl-nitronsäureester (86) gebildet werden.



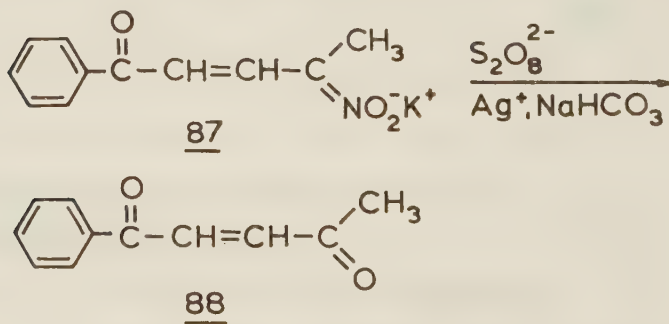
Die Hydrolyse von 86 führt dann zur Carbonylverbindung unter gleichzeitiger Bildung von 1 Mol salpetriger Säure und 1 Mol der Ausgangsverbindung.



Der katalytische Effekt des Silbernitrats beruht wahrscheinlich auf der Oxidation des einfach positiven Silberions durch Peroxodisulfat zum zweifach oder dreifach positiven Silber, welches in Gegenwart reduzierender Agentien dann rasch zum einfach positiv geladenen Silber rezipiert wird unter gleichzeitiger Bildung der Oxidationsprodukte des reduzierenden Agens. Bei den Redoxvorgängen entstehen dabei Sulfationen und Sulfatradikalanionen, die wieder zum Peroxodisulfation dimerisieren können¹⁹⁾.

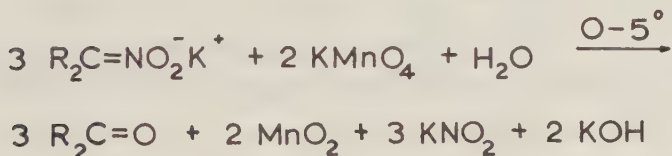


Auch das Kalium-Salz des 4-aci-Nitro-1-phenyl-penten-(2)-on-(1) (87) konnte mit Peroxodisulfat zu 88 oxidiert werden. Die Ausbeute betrug hierbei aber nur 15 %. Das Auftreten eines Dehydrodimeren wurde ebenfalls nicht beobachtet.



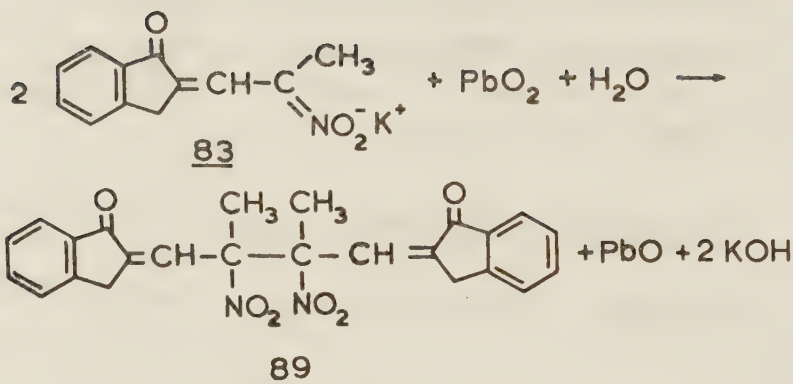
Es müssen noch weitere Untersuchungen darüber durchgeführt werden, ob diese Methode zur Darstellung α,β -ungesättigter 1.4-Diketone allgemein anwendbar ist.

Es ist bekannt, daß auch andere Oxidationsmittel wie Kaliumpermanganat, Wasserstoffperoxid oder Sauerstoff aus den Salzen primärer und sekundärer Nitroverbindungen Aldehyde bzw. Ketone bilden ²⁰).



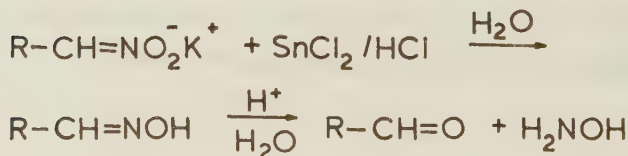
Diese Oxidationen sind jedoch bisher nur mit einfachen gesättigten Nitroverbindungen durchgeführt worden. Die Umsetzungen von 83 und 87 mit Kaliumpermanganat verliefen erfolglos. Im Verlauf der Reaktionen bildet sich zwar jeweils Braunstein, was aber vermutlich auf einen Angriff des Kaliumpermanganats auf die exocyclischen Doppelbindungen zurückzuführen ist, so daß es zu einer Spaltung im Molekül kommt.

Ich habe weiterhin versucht, mit Bleidioxid als schonendem Oxidationsmittel aci-Nitrogruppen in Carbonylgruppen umzuwandeln. Bei der Umsetzung von 83 mit Bleidioxid in Eisessig bei Raumtemperatur wurde eine farblose Substanz erhalten. Nach dem IR-Spektrum, dem hohen Schmelzpunkt von 196° und auf Grund der Elementaranalyse ist anzunehmen, daß es sich um das Dehydrodimere 89 handelt.



Eine Molekulargewichtsbestimmung konnte nicht durchgeführt werden, da sich die Substanz beim Erhitzen in Campher zersetzt. Auch aus dem Massenspektrum konnte das Molekulargewicht nicht ermittelt werden, da offenbar auch in hohem Vakuum beim Verdampfen Zersetzung eintritt. Das Diketon 84 entstand nicht oder nur in geringem Umfang.

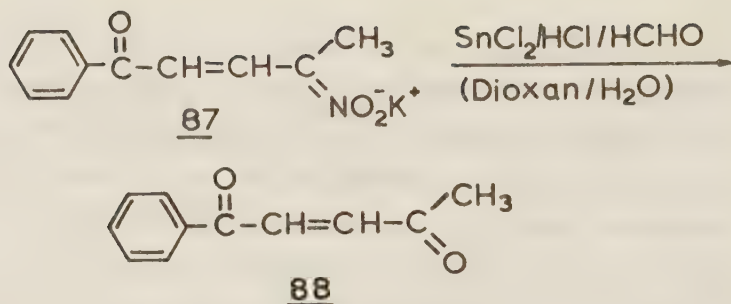
Die Umwandlung der aci-Nitrogruppe läßt sich auch mit Zinn(II)-chlorid/Salzsäure durchführen. Dabei wird die aci-Nitrogruppe zum Oxim reduziert, und dieses wiederum in Gegenwart der Säure zur Carbonylgruppe hydrolysiert.



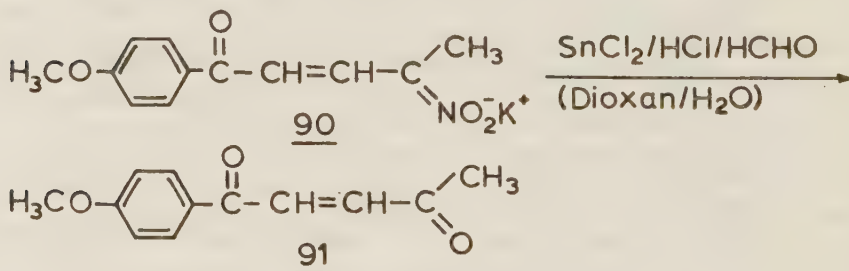
Diese Methode wurde von J.v.Braun und O.Kruber⁸⁷⁾ zur Darstellung von Aldehyden aus Nitroverbindungen angewandt. Sie führten die freie Nitroverbindung zunächst in die entsprechenden Salze über und versetzten die wäßrige Salzlösung mit Zinn(II)-chlorid/Salzsäure. Es entstand jeweils ein Gemisch aus Aldehyd und noch nicht hydrolysierbarem Oxim. Zur vollständigen Hydrolyse des Oxims war eine Behandlung mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure in der Wärme nötig.

Ich habe versucht, durch Abänderung der Reaktionsbedingungen die aci-Nitrogruppe möglichst quantitativ im "Eintopfverfahren" in die Carbonylgruppe zu überführen.

Dazu wurde 87 in Wasser gelöst und bei 0° zu einer Lösung von Zinn(II)-chlorid/Salzsäure und Formaldehyd in Dioxan gegeben. Der Zusatz von Formaldehyd sollte auch hier das bei der Hydrolyse des Oxims entstehende Hydroxylamin binden. Durch überschüssiges Zinn(II)-chlorid wird andererseits das Hydroxylamin reaktiv zerstört. Nach einer Reaktionszeit von 1 Stunde bei Raumtemperatur konnte ich ein helles Öl isolieren, das bei 0° durchkristallisierte. Nach dem Dünnschichtchromatogramm bestand die Substanz überwiegend aus dem Diketon 88 .



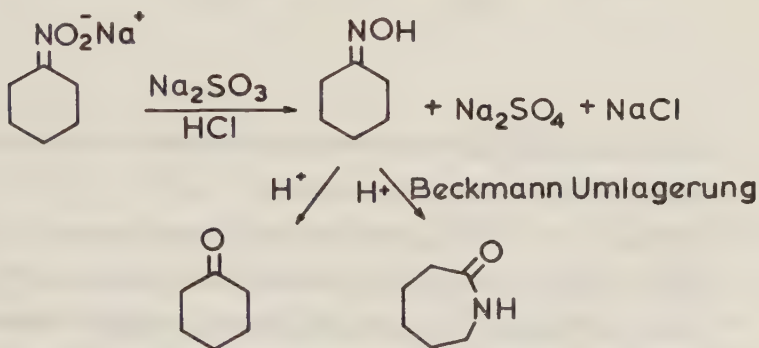
Aus 90 erhielt ich unter gleichen Versuchsbedingungen das entsprechende Diketon 91.



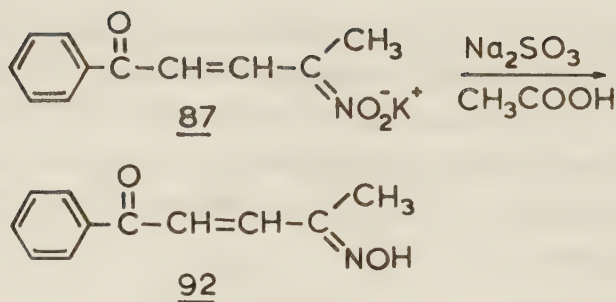
Wegen der verhältnismäßig geringen Ausbeuten (um 30 %) hat diese Methode zur Darstellung von α,β -ungesättigten Diketonen gegenüber der Behandlung der aci-Nitroverbindungen mit Peroxodisulfaten keinen Vorteil.

Auch mit schwefelhaltigen Reduktionsmitteln wie Hydrogensulfiten oder Sulfiten läßt sich die aci-Nitrogruppe über das Oxim in eine Carbonylgruppe verwandeln. M.L.Huber²²⁾ ließ z.B. Natriumhydrogensulfit bei 60° in einem pH-Bereich

von 2 - 6 auf die Alkalisalze von Nitrocycloalkanen einwirken. Bei der Verwendung von Nitrocyclohexan erhielt er ein Reaktionsgemisch, welches aus Cyclohexanonoxim und dessen Hydrolyseprodukt Cyclohexanon bestand. Außerdem war in einer Beckmann-Umlagerung ϵ -Caprolactam entstanden.



Unter abgeänderten Versuchsbedingungen wurde die Reaktion von 87 mit Natriumsulfit untersucht. Bei Verwendung von Essigsäure an Stelle von Salzsäure erhielt ich beim Einwirken von überschüssigem Natriumsulfit auf 87 innerhalb von 8 Stdn. bei Raumtemperatur das entsprechende Oxim 92 in 33-proz. Ausbeute.

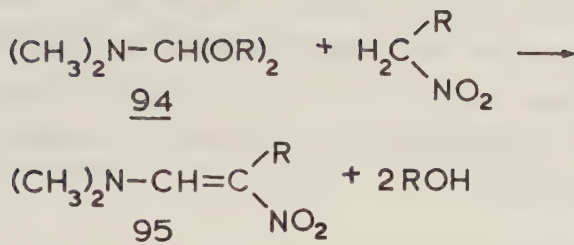


Eine Hydrolyse des Oxims zum Keton wurde auch bei höheren Temperaturen nicht beobachtet.

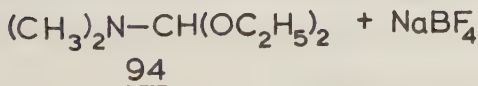
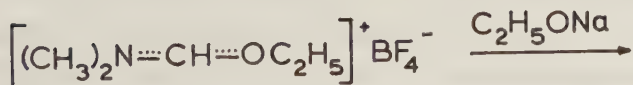
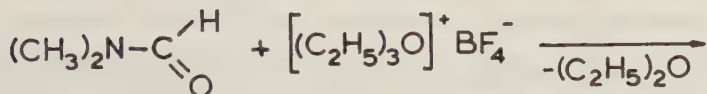
In den bisher vorliegenden Untersuchungen wurde zur Nitrovinylie- rung entweder das 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen (2) oder das 2-Nitro-1-dimethylamino-propen (66) verwendet.

Nach dem Vinylogieprinzip ist zu erwarten, daß das 1-Nitro-4-dimethylamino-butadien-(1.3) (93) oder Substitutions- produkte dieses Grundkörpers ähnlich mit CH-aciden Verbin- dungen reagieren. Da derartige Substanzen bisher in der Literatur nicht beschrieben wurden, habe ich versucht, diese Verbindungen zu synthetisieren.

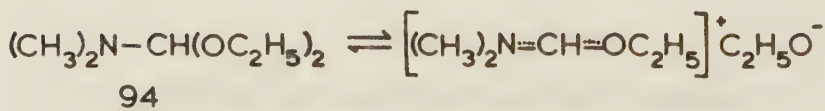
Nitroenamine (95) sind seit der Darstellung der Säureamid- acetale (94) durch H.Meerwein und Mitarbeiter²³⁾ relativ leicht zugänglich. Ohne Mitwirkung eines Katalysators re- agieren Säureamidacetale leicht mit Verbindungen, die eine aktive Methyl- oder Methylengruppe enthalten.



Die Darstellung der Säureamidacetale beruht auf dem Verfahren, Carbonylverbindungen mit Trialkyloxonium-fluoroboraten zu alkylieren und die entstandenen O-Alkyl-oxonium-fluoroborate mit Natriumalkoholaten umzusetzen. Säureamide sind dabei als stark basische Carbonylverbindungen besonders leicht alkylierbar. So verläuft die Darstellung von Dimethylformamiddiäthylacetal (94) nach folgendem Schema:

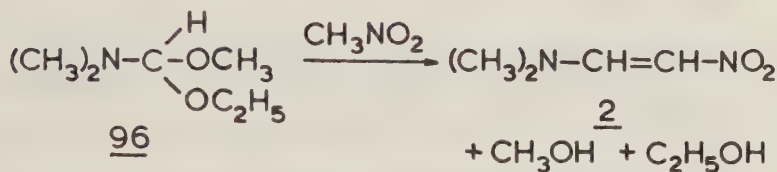
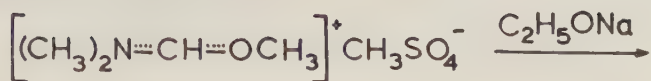
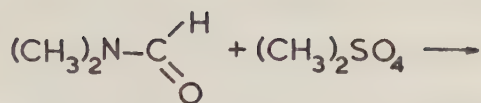


Die große Reaktionsfähigkeit der Amidacetale wird auf ihre Fähigkeit zur Ionisation unter Bildung von Carbonium-Oxonium-Imonium-alkoholaten zurückgeführt. Die partielle Ionisation wurde durch elektrische Leitfähigkeitsmessungen nachgewiesen ²⁴).

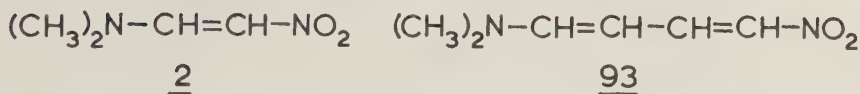
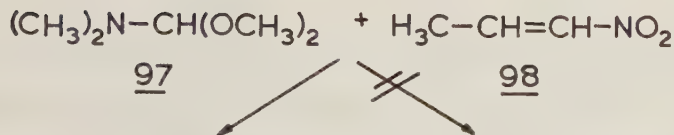


Die Reaktion der Amidacetale mit CH-aciden Verbindungen verlaufen ohne Katalysator, da die für die Erzeugung des nucleophilen Anions erforderliche Abspaltung eines Protons aus der CH-aciden Verbindung durch das Acetal auf Grund seiner basischen Eigenschaften selbst bewirkt wird.

H.Meerwein konnte in einfacher Weise durch Erhitzen von 94 mit Nitromethan auf 70° 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen (2) in 85-proz. Ausbeute ²³). H.Bredereck und Mitarbeiter ²⁵) erhielten dieselbe Substanz durch Umsetzung des Komplexes aus Dimethylformamid und Dimethylsulfat mit Methylat und anschließende Behandlung mit Nitromethan. Auch hier ist als Zwischenprodukt ein Acetal zu diskutieren, das Dimethylformamidmethyläthylacetal (96).

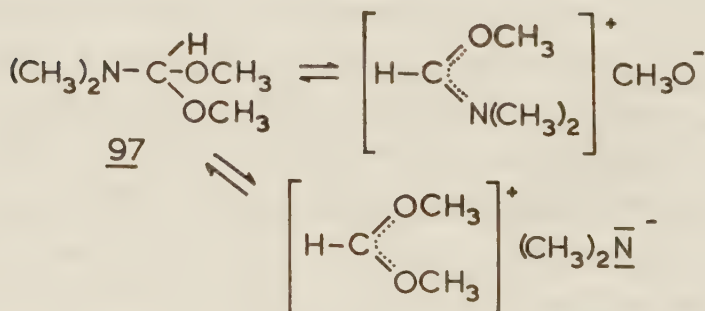


Ähnlich wie Nitromethan sollte sich dessen Vinyloges 1-Nitropropen-(1) (98) mit Amidacetalen umsetzen lassen. Bei der Reaktion mit Dimethylformamiddimethylacetal (97) erhielt ich aber nicht das zu erwartende 1-Nitro-4-dimethylamino-butadien-(1.3) (93), sondern 2.

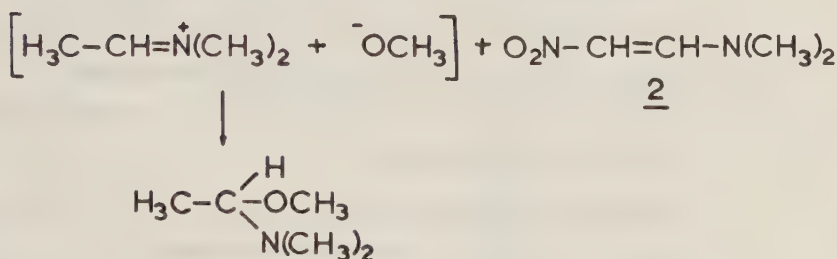
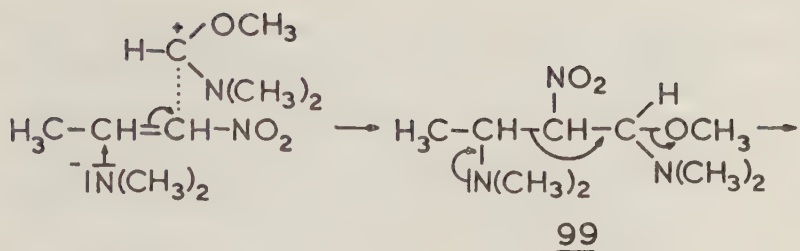


Die zunächst naheliegende Annahme, daß 2 durch eine in 98 enthaltene Verunreinigung mit Nitromethan entsteht, konnte ausgeschlossen werden. 2 bildet sich aus 98 in 13-proz. Ausbeute; eine derartig starke Verunreinigung von 98 mit Nitromethan hätte aber im NMR-Spektrum erkennbar sein müssen.

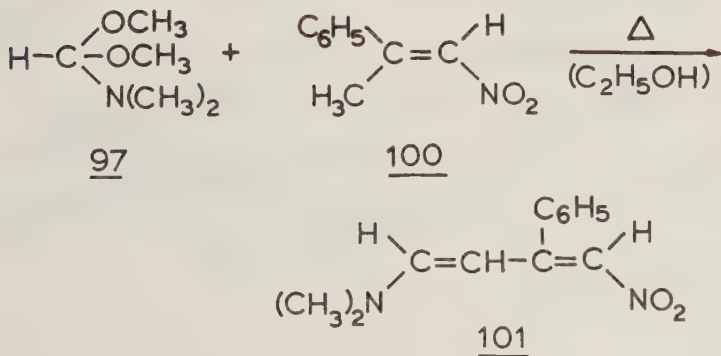
Das überraschende Auftreten von 2 läßt sich erklären, wenn man berücksichtigt, daß 97 nicht nur unter Abspaltung von Methylationen zur Dissoziation befähigt ist. Aus der Tatsache, daß Säureamidacetale sich nicht nur umacetalisieren, sondern auch umaminieren lassen, geht hervor, daß folgende zwei Dissoziationsgleichgewichte vorliegen:



In Gegenwart von 1-Nitropropen-(1) (98) könnte zunächst eine Additionsreaktion unter Bildung des Zwischenproduktes 99 eintreten. Beim Erhitzen würde 99 dann ähnlich wie bei einer "Retro-Mannich-Reaktion" unter Bildung von 2 zerfallen.

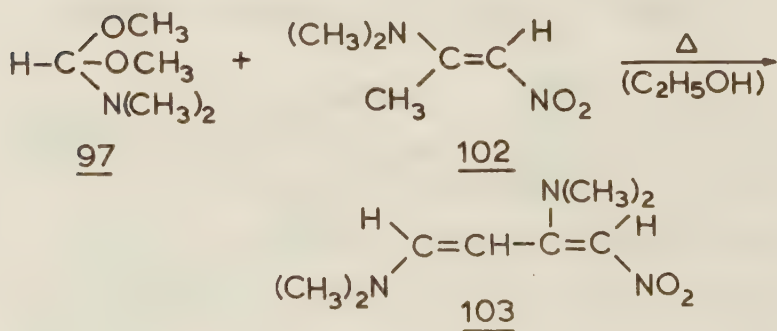


Erhitzt man dagegen Dimethylformamididimethylacetal (97) zusammen mit 1-Nitro-2-phenyl-propen-(1) (100) in Äthanol, so erhält man 1-Nitro-4-dimethylamino-2-phenyl-buta-dien-(1.3) (101) in Form orangeroter Täfelchen.

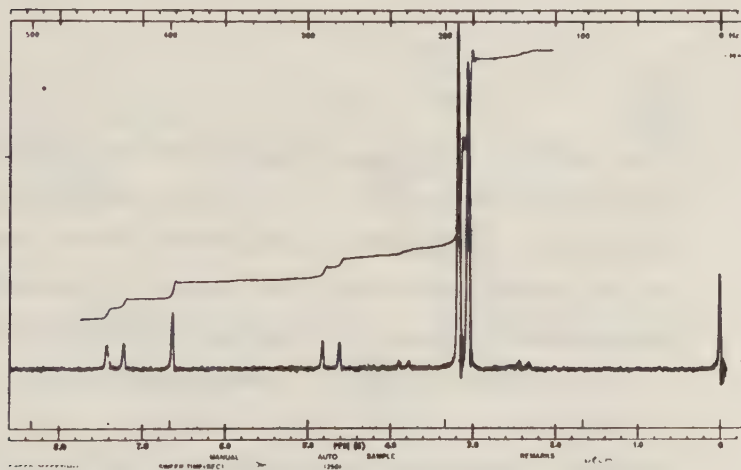


Im NMR-Spektrum von 101, gemessen in Deuterochloroform ²⁶⁾, erscheinen die Protonen der Dimethylaminogruppe als Singulett bei τ 7.03. Das Proton an dem die Nitrogruppe tragenden Kohlenstoffatom ergibt ein Singulett bei τ 3.35. Die beiden vicinalen Protonen erscheinen als Dubletts bei τ 2.86 und 3.35 ($J = 12$ Hz), wobei ein Signal des Dubletts bei tieferem Feld teilweise vom Multipllett der Phenylprotonen verdeckt wird. Das Multipllett der aromatischen Protonen liegt bei τ 2.66. Das Verhältniss der Peakflächen entspricht der Zuordnung.

Ersetzt man den Phenylrest von 100 durch eine Dimethylaminogruppe, so kommt man zum 1-Nitro-2-dimethylamino -propen-(1) (102), dessen Reaktionsbereitschaft durch die Elektronendonatoreigenschaft der Dimethylaminogruppe im Vergleich zu 100 vermindert sein sollte. Man erhält jedoch bei der Umsetzung von 102 mit 97 in hoher Ausbeute 1-Nitro-2.4-bisdimethylamino-butadien-(1.3) (103) .

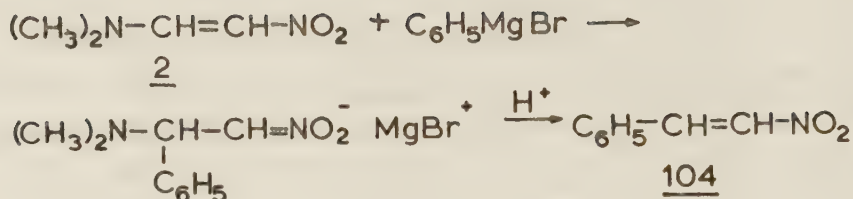


Im NMR-Spektrum, gemessen in Deuterochloroform ²⁶⁾, erkennt man je ein Singulett bei τ 6.93 und 6,83 für die Protonen der beiden Dimethylaminogruppen. Das Methinproton des die Nitrogruppe tragenden Kohlenstoffatoms erscheint als Singulett bei τ 3.36. Zwei Dubletts bei τ 5.30 und 2.66 sind den beiden restlichen Methinprotonen zuzuordnen ($J = 12$ Hz). Die Flächen der Peaks verhalten sich wie 6;6:1:1:1.



NMR-Spektrum von 103 in Deuterochloroform ²⁶⁾.

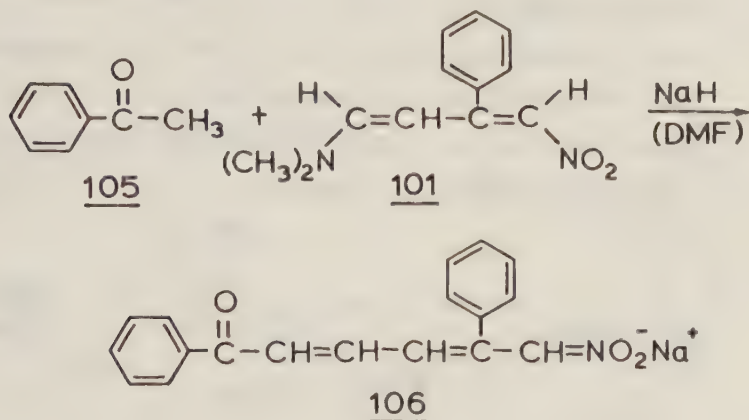
Nach D.Scheel ²⁷⁾ lässt sich die Dimethylaminogruppe verschiedener Nitroenamine durch den organischen Rest von Grignard-Verbindungen ersetzen. So erhält man aus Phenylmagnesiumbromid und 2 bei 0° nach dem Ansäuern Nitrostyrol (104).



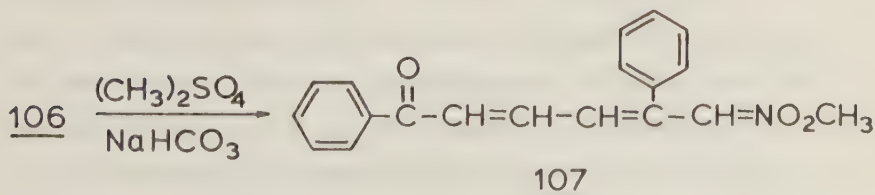
Ähnlich wie 2 sollte sich 103 bei der Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid verhalten. Da 103 zwei zur Nitrogruppe in Konjugation befindliche Dimethylaminogruppen enthält, könnte der Angriff des organischen Restes der Grignard-Verbindung sowohl am C-Atom 2 als auch am C-Atom 4 erfolgen. Es wurde bei Umsetzungen von 103 mit Phenylmagnesiumbromid jedoch keines der erwarteten Produkte isoliert.

Da komplexe Hydride in ihrer Reaktivität den metallorganischen Verbindungen ähneln, wurde weiterhin versucht, eine Dimethylaminogruppe von 103 mit Lithiumborhydrid gegen Wasserstoff auszutauschen. Auch hier könnte der Angriff sowohl am C-Atom 2 als auch am C-Atom 4 erfolgen. Bei der Umsetzung trat eine Entfärbung ein, was auf eine Addition des Hydridions an das farbgebende System schließen läßt, nach dem Ansäuern konnte aber nur ein farbloses Öl isoliert werden, welches schwer zu reinigen war.

Es wurde weiterhin untersucht, ob sich auch Nitrodienamine mit CH-aciden Verbindungen in Gegenwart von Basen zu den entsprechenden aci-Nitro-Salzen umsetzen lassen. So wurde 101 mit Acetophenon (105) und Natriumhydrid in Dimethylformamid zur Reaktion gebracht. Dabei entstand in 63-proz. Ausbeute das Natrium-Salz des 1-aci-Nitro-2.6-diphenylhexadien-(2.4)-on-(6) (106).

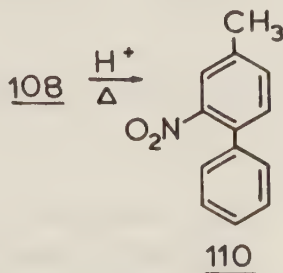
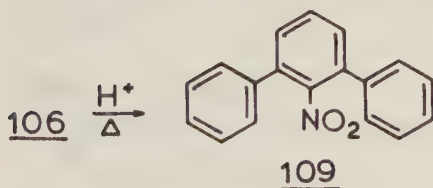


Das NMR-Spektrum allein ist als Strukturbeweis nicht ausreichend, da man für sämtliche Protonen ein Multipllett, zentriert bei τ 2.66, findet. Daher methylierte ich das Salz mit Dimethylsulfat und erhielt 107 als gelbe kristalline Substanz.



τ 2.5 erscheint. Ein Singulett bei τ 3.20 ist dem Proton am Nitrogruppen-C-Atom zuzuordnen. Die Protonen der Methylgruppe erscheinen als Singulett bei τ 8.13. Wegen geringer Verunreinigung liefert die Integration der Signalfächen keine genauen Werte.

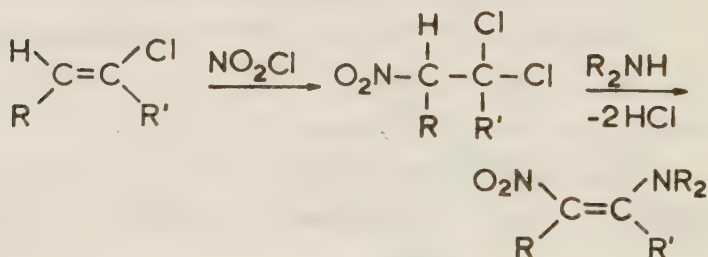
Es wurde versucht, die Salze 106 und 108 durch Erhitzen mit Säure durch intramolekulare Reaktion zu den entsprechenden 2-Nitro-biphenyl-Derivaten 109 und 110 umzusetzen.



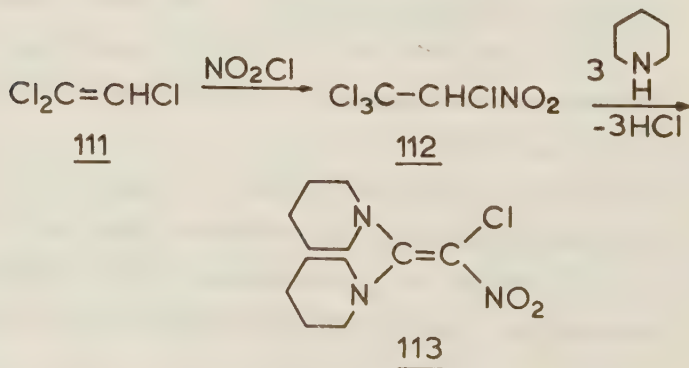
Derartige Cyclisierungsprodukte konnten jedoch nicht isoliert werden. Möglicherweise sind hierfür sterische Gründe verantwortlich, da sich ein Phenylring und eine Nitrogruppe als benachbarte Substituenten am Benzolring deutlich behindern.

Die Darstellung der Nitroenamine gelang bisher nur aus Säureamidacetalen und Nitroalkanen. Dies bedeutet eine Einschränkung, da so insbesondere cyclische Enamine nicht leicht zugänglich sind. Eine andere Möglichkeit

zur Darstellung von Nitroenaminen wäre gegeben, wenn man Nitrylchlorid an Halogenderivate des Äthylens addierte und die entstandenen Halogennitroalkane mit sekundären Aminen behandelte. Hierbei sollte man durch Substitution des Halogens durch das Amin und Eliminierung von Halogenwasserstoff zu Nitroenaminen gelangen.

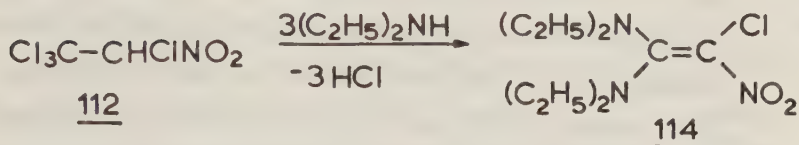


Auf diesem Wege erhielt ich bei der Addition von Nitrylchlorid an Trichloräthylen (111) 1.1.1.2-Tetrachlor-2-nitro-äthan (112), das beim Versetzen mit überschüssigem Piperidin 1-Chlor-1-nitro-2.2-bis-piperidino-äthylen (113) lieferte.



113 kann man als substituiertes Ketenaminal auffassen.

Auf dem gleichen Wege wurde aus 112 nach der Behandlung mit Diäthylamin 1-Chlor-1-nitro-2.2-bis-diäthylamino-äthylen (114) erhalten.



Weitere Umsetzungen dieser Art müssen jedoch noch ausgeführt werden.

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die von B.Brück gefundene Umsetzung CH-acider Verbindungen mit 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen (2) macht eine Vielzahl von aci-Nitroäthyliden-Derivaten zugänglich. Der Wert dieser Reaktionen beruht nicht nur darauf, daß so auf einfache Weise Nitroverbindungen dargestellt werden können, sondern daß durch Umwandlung der Nitrogruppe in eine Carbonyl- oder Aminofunktion Derivate der ursprünglich eingesetzten CH-aciden Verbindungen erhalten werden.

Bekannte Methoden zur Umwandlung einfacher aliphatischer Nitroverbindungen konnten nicht übernommen werden, da die aus CH-aciden Verbindungen und 2 erhaltenen aci-Nitroverbindungen resonanzstabilisiert sind.

Außerdem war zu prüfen, ob die Nitrovinylierungsreaktion allgemein anwendbar ist bzw. wo Grenzen und Möglichkeiten dieser Reaktion liegen. Ich habe derartige Umsetzungen mit einer größeren Anzahl von Aldehyden und Ketonen durchgeführt. Auf Grund des Vinylogieprinzips lag es nahe, an Stelle von 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen (2) 1-Nitro-4-dimethylamino-butadien-(1.3) (93) bzw. dessen Substitutionsprodukte mit CH-aciden Verbindungen umzusetzen. Daher wurden auch Versuche unternommen, Verbindungen dieses Typs darzustellen. Die bisher erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß solche Reaktionen realisierbar sind.

Offenkettige und cyclische Ketone mit einer oder zwei aktiven Methyl- oder Methylengruppen lassen sich mit 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen (2) in Gegenwart von Kaliumäthylat zu Mono- und Bis-aci-nitro-äthyliden-Derivaten umsetzen. Bei Cyclopentanon und Cyclohexanon erhält man die Monosubstitutionsprodukte auch mit einem Überschuß an Keton nur im Gemisch mit den Bissubstitutionsprodukten. Eine Auftrennung erreicht man durch Chromatographie an Cellulose. Aldehyde reagieren mit 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen (2) zu Derivaten des 4-aci-Nitro-crotonaldehyds, wobei in Gegenwart von Alkohol die Bildung von aci-Nitro-acetaldehyd aus 2 als Nebenreaktion auftritt. Durch Verwendung von Natriumhydrid oder Lithium-piperidid in aprotischen Lösungsmitteln kann man diese Nebenreaktion verhindern.

Die Derivate des 4-aci-Nitro-crotonaldehyds lassen sich in saurem Medium mit aci-Nitro-acetaldehyd zu 1.3-Dinitrobenzol-Derivaten umsetzen. Diese Reaktion ist von besonderem Interesse, da so Nitroaromaten durch eine Cyclisierungsreaktion zugänglich sind. Man kann auf diesem Wege Verbindungen darstellen, die durch direkte Nitrierung nicht erhältlich sind.

Methoden zur Umwandlung der aci-Nitroverbindungen wurden eingehend untersucht. So konnten über die O-Methyl-aci-nitro-Verbindungen Oxime dargestellt werden. Die Oximgruppe von 2-(2-Oximino-äthyliden)-indanon-(1) läßt sich unter verschiedenen Reaktionsbedingungen in eine Carbo-nyl- oder eine Cyangruppe umwandeln.

4-Oximino-1-phenyl-buten-(2)-on-(1) und 4-Oximino-1-(4-methoxy-phenyl)-buten-(2)-on-(1) werden bei der Hydrolyse durch eine intramolekular ablaufende Redoxreaktion in Benzoylpropionsäure bzw. 3-(p-Methoxy-benzoyl)-propionsäure überführt.

Durch Reduktion der aci-Nitro-ketone und der aci-Nitro-aldehyde mit Natriumdithionit erhält man Pyrrole. Mit 2-Chlor-3-nitro-1-äthyl-pyridinium-tetrafluoroborat lassen sich aci-Nitroverbindungen in Chloroxime überführen. Einige der bei der Umsetzung von 2-Nitro-1-dimethylaminopropen mit Ketonen zugänglichen aci-Nitro-propyliden-Derivate kann man sowohl mit Peroxodisulfat als auch mit Zinn(II)-chlorid in α,β -ungesättigte 1.4-Diketone umwandeln.

Bei der Behandlung mit Natriumsulfit erhält man Oxime. Die Umsetzung von Derivaten des Nitropropens mit Säureamidacetalen führt zu Derivaten des 1-Nitro-4-dimethylamino-butadiens, die sich ähnlich wie 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen mit Ketonen und Aldehyden umsetzen lassen. Aus Trichloräthylen erhält man durch Anlagerung von Nitrylchlorid und anschließende Behandlung mit sekundären Aminen substituierte Nitroketenaminale.

Literaturverzeichnis

- 1) Th.Severin und B.Brück, Chem.Ber. 98, 3847 (1965)
- 2) Th.Severin, B.Brück und P.Adhikary, Chem.Ber. 99,
3097 (1966)
- 3) Th.Severin und H.J.Böhme, Chem.Ber. 101, 2925 (1968)
- 4) Th.Severin und I.Schnabel, Chem.Ber. 102, 1707 (1969)
- 5) I.Schnabel, Diss. München (1969)
- 6) Th.Severin, P.Adhikary und I.Schnabel, Chem.Ber. 102,
1325 (1969)
- 7) 3-Trimethylsilyl-propansulfonsäure, Natrium-Salz, als
innerer Standard
- 8) L.F.Fieser und M.Fieser, "Organische Chemie", 2. Aufl.,
Verlag Chemie, Weinheim 1968, S. 482
- 9) R.Kuhn und C.Grundmann, Ber.dtsch.chem.Ges. 70,
1318 (1937)
- 10) W.Städel, Liebigs Ann.Chem. 217, 190 (1883)
- 11) H.M.L.Dieteren und C. Koningsberger, Recueil Trav.chim.
Pays-Bas 82, 5 - 16 (1963)
- 12) L.Claissen, Liebigs Ann.Chem. 281, 307 (1894)
- 13) L.A.Cohen und W.M.Jones, J.Amer.chem.Soc. 85,
3397 (1963)
- 14) H.Kullmer, Diss. München (1971)
- 15) A.Lapworth und V.Steele, J.chem.Soc. (London) 99,
1885 (1911)

- 16) J.U.Nef, Liebigs Ann.Chem. 280, 263 (1894)
- 17) W.E.Noland, J.H.Cooley und P.A.McVeigh, J.Am.chem.Soc. 81, 1209 (1959)
- 18) H.Lerche , Diss. München (1970)
- 19) A.H.Pagano und H.Shechter, J.org.Chemistry 35, 295 (1970)
- 20) H.Shechter und F.T.Williams, J.org.Chemistry 27, 3699 (1962)
- 21) J.v.Braun und O.Kruber, Ber.dtsch.chem.Ges. 45, 385 (1912)
- 22) M.L.Huber, Brit. 814.494 (1959); C.A. 54, 345 h (1960)
- 23) H.Meerwein, W.Florian, W.Schön und G.Stopp, Liebigs Ann.Chem. 641, 27 (1961)
- 24) G.Simchen, H.Hoffmann und H.Bredereck, Chem.Ber. 101, 51 (1968)
- 25) H.Bredereck, F.Effenberger und G.Simchen, Angew. Chem. 73, 493 (1961)
- 26) Tetramethylsilan als innerer Standard
- 27) D.Scheel, Diss. München (1970)
- 28) M.J.Bougault, Ann.chim.et phys. [8] 15, 513 (1908)
- 29) Th.Severin und H.Kullmer, Chem.Ber. 104, 440 (1971)
- 30) W.Steinkopf und M.Kühnel, Ber.dtsch.chem.Ges. 75, 1327 (1942)

Experimenteller Teil

Umsetzung von Pentanon-(3) (12) , Butanon-(2) (14), Cycloheptanon (31) und Propiophenon (37) mit 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen (2):

Zu einer siedenden Lösung von 0.6 g 2 und 8 mMol des betreffenden Ketons in 7 ccm Acetonitril gibt man eine Lösung von 0.2 g Kalium in 3 ccm Äthanol, erhitzt weitere 4-5 Min. zum Sieden, kühlt auf 0° und vervollständigt die Fällung durch Zusatz von Äther im Überschuß. Gelbe Salze, Ausb. um 90 %.

1. 1-aci-Nitro-3-methyl-hexen-(2)-on-(4), Kalium-Salz, (13):
 $\text{KC}_7\text{H}_{10}\text{NO}_3$ (195.3)
NMR: siehe theor. Teil
2. Gemisch von 1-aci-Nitro-hexen-(2)-on-(4), Kalium-Salz, (15) und 1-aci-Nitro-3-methyl-penten-(2)-on-(4), Kalium-Salz, (16):
 $\text{KC}_6\text{H}_8\text{NO}_3$ (181.2)
NMR: siehe theor. Teil
3. 1-(2-aci-Nitro-äthyliden)-cycloheptanon-(2), Kalium-Salz, (32):
 $\text{KC}_9\text{H}_{12}\text{NO}_3$ (221.3)
IR (KBr): 1640 (CO), 1535/cm ($=\text{NO}_2^-$)
NMR: siehe theor. Teil
4. 4-aci-Nitro-2-methyl-1-phenyl-buten-(2)-on-(1), Kalium-Salz, (38):
 $\text{KC}_{11}\text{H}_{10}\text{NO}_3$ (243.3)
IR (KBr): 1570/cm ($=\text{NO}_2^-$)
NMR: siehe theor. Teil

5. 1-(2-aci-Nitro-äthyliden)-cyclopentanon-(2), Kalium-Salz, (19):

Zu einer siedenden Lösung von 0.6 g 2 in 5 ccm Cyclopentanon (17) und 5 ccm Acetonitril tropft man innerhalb von 2-3 Min. eine Lösung von 0.2 g Kalium in 3 ccm Äthanol, erhitzt weitere 2 Min. zum Sieden und kühlt 30 Min. in Eiswasser. Der aus einem Gemisch von 18 und 19 bestehende Niederschlag wird abgesaugt und verworfen. Aus dem Filtrat fällt man mit überschüssigem Äther 19, das noch 18 enthält. Zur Reinigung chromatographiert man mit Äthanol/Wasser (9:1) über Cellulose (MN-Cellulosepulver für die Säulenchromatographie; MN 2100 ff; Macherey, Nagel und Co, Düren). Die gelbe Fraktion wird aufgefangen und bei 30° im Vak. eingedampft. Gelbes Salz, Ausb. 38 % (bez. auf 2).

$\text{KC}_7\text{H}_8\text{NO}_3$ (193.2)

6. 1-(2-aci-Nitro-äthyliden)-cyclohexanon-(2), Kalium-Salz, (23):

In ein siedendes Gemisch von 15 ccm Cyclohexanon (21) und 10 ccm Acetonitril tropft man gleichzeitig eine Lösung von 0.6 g 2 in 5 ccm Cyclohexanon und 5 ccm Acetonitril sowie eine Lösung von 0.2 g Kalium in 5 ccm Äthanol ein. Man erhitzt weitere 4 Min. zum Sieden und stellt dann 30 Min. in Eiswasser. Das ausgeschiedene Gemisch von 22 und 23 wird abgesaugt und verworfen. Aus dem Filtrat fällt man mit überschüssigem Äther 23.

Gelbes Salz, Ausb. 54 % (bez. auf 2).

$\text{KC}_8\text{H}_{10}\text{NO}_3$ (207.3)

NMR: siehe theor. Teil

7. 1.3-Bis-(2-aci-nitro-äthyliden)-cyclohexanon-(2), Dikalium-Salz, (22) aus Cyclohexanonanil (26) und 2:

Zu einer siedenden Lösung von 0.9 g 26 und 0.6 g 2 in 10 ccm Äthanol gibt man eine Lösung von 0.2 g Kalium in 3 ccm Äthanol, erhitzt weitere 2-3 Min. zum Sieden und läßt auf Raumtemperatur abkühlen. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und verworfen. Das Filtrat wird bei 30° i.Vak. eingedampft. Zur Reinigung chromatographiert man den Rückstand mit Äthanol/Wasser (3:1) über Cellulose. Die rote Fraktion wird aufgefangen und bei 30° i.Vak. eingedampft. Man wäscht mit wenig Methanol.

Dunkelrote Kristalle, Ausb. 8 % (bez. auf 2).

$K_2 C_{10} H_{10} N_2 O_5$ (316.4)

IR (KBr): 1605 (CO), 1450 und 1350/cm ($=NO_2^-$)

NMR (D_2O)⁷⁾: m 8.20 (2H), t 7.40 (4H) (J = 6 Hz), d 2.97 (2H) und 2.28 (2H) (J = 11 Hz)

8. 4-aci-Nitro-1-(4-nitro-phenyl)-buten-(2)-on-(1), Kalium-Salz, (35):

Zu einer siedenden Lösung von 0.83 g p-Nitroacetophenon (34) und 0.6 g 2 in 10 ccm Äthanol gibt man eine Lösung von 0.2 g Kalium in 5 ccm Äthanol, erhitzt 2-3 Min. zum Sieden und kühlt auf 0°. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und erst mit Äthanol und dann mit Äther gewaschen.

Rotbraunes Salz, Ausb. 70 %.

$KC_{10} H_7 N_2 O_5$ (274.3)

IR (KBr) : 1635 (CO), 1550 und 1465/cm

9. 4-aci-Nitro-2-benzoyl-buten-(2)-carbonsäure-(1), Dikalium-Salz, (41) :

Zu 0.9 g 3-Benzoylpropionsäure (40) in 7 ccm Acetonitril fügt man eine Lösung von 0.4 g Kalium in 3 ccm Äthanol. Dann wird in eine Lösung von 0.6 g 2 in 3 ccm Acetonitril eingegossen. Man erhitzt 3 Min. zum Sieden, kühlt auf 0°, saugt den entstandenen kristallinen Niederschlag ab und wäscht mit wenig Äthanol und Äther.

Gelbes Salz, Ausb. 40 %.

$K_2 C_{12} H_9 NO_5$ (325.4)

IR (KBr) : breite Bande um 1595/cm

NMR : siehe theor. Teil

10. 4-aci-Nitro-crotonaldehyd, Kalium-Salz, (44) :

Zur eisgekühlten Lösung von 0.6 g 2 in 5 ccm Acetonitril und 5 ccm Acetaldehyd (43) gibt man unter lebhaftem Umschwenken langsam tropfenweise eine Lösung von 0.25 g Kalium in 3 ccm Äthanol. Das bei 0° innerhalb von 1 1/2 Stdn. ausgefallene Produkt ist dem NMR-Spektrum nach reines 44 (0.1 g). Aus dem Filtrat wird mit Äther ein Gemisch von 44 und 6 (etwa 1:1) ausgefällt. Man löst in sehr wenig Wasser, gibt festes Kaliumacetat hinzu und kühlt auf 0°. Dabei kristallisiert reines 44 aus.

Gelbe Kristalle, Ausb. 24 %.

$KC_4 H_4 NO_3$ (153.2)

IR (KBr): 1640/cm (CO)

NMR: siehe theor. Teil

11. 4-aci-Nitro-2-methyl-crotonaldehyd, Natrium-Salz, (46):

Zu einer Lösung von 1.16 g 2 und 0.7 g Propionaldehyd (45) in 50 ccm absol. THF gibt man unter Rühren in kleinen Anteilen 0.24 g Natriumhydrid. Nach 5-10 Min. kühlt man auf 0°, saugt den Niederschlag ab und wäscht mit Methylenchlorid.

Gelbes Salz, Ausb. 67 %.

$\text{NaC}_5\text{H}_6\text{NO}_3$ (151.1)

IR (KBr) : 1650 (CO), 1470 und 1215/cm

NMR : siehe theor. Teil

12. 4-aci-Nitro-2-phenyl-crotonaldehyd, Natrium-Salz, (48 a) :

Zu einer Lösung von 1.16 g 2 und 1.8 g Phenylacetaldehyd (47) in 5 ccm absol. DMF gibt man unter Rühren in kleinen Anteilen 0.24 g Natriumhydrid. Man läßt noch 15 Min. bei Raumtemperatur rühren und fügt dann 20 ccm absol. Äther hinzu. Das ausgeschiedene Öl wird durch Dekantieren abgetrennt und in 10 ccm Acetonitril aufgenommen. Durch Zusatz von 100 ccm Methylenchlorid wird 48 a ausgefällt. Man kühlt auf 0°, saugt ab, wäscht mit Methylenchlorid und trocknet im Vakuumexsikkator.

Gelbes Salz, Ausb. 63 % (bez. auf 2).

$\text{NaC}_{10}\text{H}_8\text{NO}_3$ (213.2)

IR (KBr) : 1640 (CO), 1450 und 1210/cm

NMR : siehe theor. Teil

13. 4-aci-Nitro-2-phenyl-crotonaldehyd, Lithium-Salz, (48 b) :

Zu einer Lösung von 0.44 g 2 und 0.5 g Phenylacetaldehyd (47) in 20 ccm absol. THF gibt man eine Lösung von Lithiumpiperidid, bereitet aus 10 ccm absol. THF, 0.6 ccm Piperidin und 1.2 ccm Butyllithium (20-proz. in Hexan). Man läßt 1 1/2 Stdn. stehen und dampft dann i.Vak. ein. Aus dem zurückbleibenden Öl wird durch Zusatz von 20 ccm Acetonitril 48 b ausgefällt. Man saugt ab, wäscht mit Acetonitril und Äther und trocknet im Vakuumexsikkator.

Gelbes Salz, Ausb. 60 %.

$\text{LiC}_{10}\text{H}_8\text{NO}_2$ (197.1)

NMR : siehe Natrium-Salz

Darstellung der O-Methyl-aci-nitro-Verbindungen aus den Salzen der aci-Nitroverbindungen:

Eine Lösung von 1.0 g des aci-Nitro-Salzes in 30 ccm Wasser wird mit 2 g Natriumhydrogencarbonat und 2 g Dimethylsulfat versetzt und bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Der in 4-6 Stdn. ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und in Methylenchlorid aufgenommen. Man wäscht mit Wasser, trocknet mit CaCl_2 und dampft i.Vak. ein. Durch erneute Zugabe von Natriumhydrogencarbonat und Dimethylsulfat zum Filtrat und weiteres Rühren kann die Ausbeute gesteigert werden. Falls kein fester Niederschlag entsteht, wird das Gemisch frühestens 6 Stdn. nach Zugabe des Dimethylsulfats mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Zur Reinigung kann mit Methylenchlorid über Al_2O_3 (Woelm, zur Trockensäulenchromatographie, Akt.-St. III) filtrieren.

14. 1-[2-(O-Methyl-aci-nitro)-äthyliden]-cyclopentanon-(2) (20) :

Aus Isopropylalkohol gelbe Kristalle, Schmp. 86-88°,
Ausb. 46 %.

$C_8H_{11}NO_3$ (169.2) Ber. C 56.79 H 6.55 N 8.28

Gef. C 57.10 H 6.44 N 8.04

IR: siehe theor. Teil

15. 1-[2-(O-Methyl-aci-nitro)-äthyliden]-cyclohexanon-(2) (24):

Abweichend von der allgemeinen Vorschrift löst man 1 g
Salz 23 in 200 ml Wasser und versetzt mit 5 g Natriumhydrogencarbonat und 5 g Dimethylsulfat.

Aus Isopropylalkohol gelbe Kristalle, Schmp. 78-81°,
Ausb. 40 %.

$C_9H_{11}NO_3$ (183.2) Ber. C 59.00 H 7.15 N 7.64

Gef. C 59.41 H 6.90 N 7.62

IR (KBr) : 1670 (CO), 1545/cm ($NO_2 CH_3$).

16. 1.3-Bis-[2-(O-Methyl-aci-nitro)-äthyliden]-cyclohexanon-(2) (30) :

Abweichend von der allgemeinen Vorschrift verwendet man
auf 1 g Salz 22 4 g Natriumhydrogencarbonat und 4 g Dimethylsulfat. Man chromatographiert an Al_2O_3 (Woelm, Akt.-St. I).

Aus Isopropylalkohol gelbe Kristalle, Schmp. 126-128°,
Ausb. 15 %.

$C_{12}H_{16}N_2O_5$ (268.3) Ber. C 53.73 H 6.02 N 10.44

Gef. C 54.11 H 6.09 N 10.17

IR (KBr) : 1650 (CO), 1555/cm ($NO_2 CH_3$).

17. 1-[2-(O-Methyl-aci-nitro)-äthyliden]-cycloheptanon-(2) (33)

Aus Isopropylalkohol hellgelbe Kristalle, Schmp. 74-76°,
Ausb. 31 %.

$C_{10}H_{15}NO_3$ (197.2) Ber. C 60.90 H 7.66 N 7.10

Gef. C 60.88 H 7.66 N 7.35

IR : siehe theor. Teil

18. 4-(O-Methyl-aci-nitro)-1-(4-nitro-phenyl)-buten-(2)-
on-(1) (36) :

Abweichend von der allgemeinen Vorschrift löst man
das Salz 35 in Wasser/Dioxan (5:1).

Aus Äthanol/THF (4:1) gelbe Kristalle, Schmp. 134-147°,
Ausb. 30 %.

$C_{11}H_{10}N_2O_5$ (250.2) Ber. C 52.80 H 4.03 N 11.19

Gef. C 52.40 H 3.98 N 10.87

IR (KBr) : 1650 (CO), 1550 und 1350/cm ($NO_2 CH_3$).

19. 4-(O-Methyl-aci-nitro)-2-methyl-1-phenyl-buten-(2)-
on-(1) (39):

Aus Isopropylalkohol gelbe Kristalle, Schmp. 95-102°,
Ausb. 70 %.

$C_{12}H_{13}NO_3$ (219.2) Ber. C 65.74 H 5.98 N 6.39

Gef. C 65.70 H 6.00 N 6.29

IR (KBr) : 1640 (CO), 1580/cm ($NO_2 CH_3$)

20. 1-[2-(O-Äthyl-aci-nitro)-äthyliden]-cyclohexanon-(2) (25) :

Zu einer eisgekühlten Suspension von 0.5 g 23 in 20 ccm CH_2Cl_2 gibt man eine ebenfalls eiskalte Lösung von 0.5 g Triäthylloxonium-tetrafluoroborat in 5 ccm CH_2Cl_2 , rührt 30 Min. bei 0° , filtriert, wäscht die Lösung 3 mal mit Eiswasser, trocknet über CaCl_2 und dampft i.Vak. ein. Aus Isopropylalkohol gelbe Kristalle, Schmp. $83-88^\circ$, Ausb. 72 %.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (197.2) Ber. C 60.90 H 7.66 N 7.10

Gef. C 60.60 H 7.37 N 7.15

IR (KBr) : 1670 (CO), 1545/cm (NO_2 C_2H_5)

Umsetzung der O-Methyl-aci-nitro-Verbindungen 36 und 64 zu den entsprechenden Oximen :

Man kocht 1-2 g der betreffenden O-Methyl-aci-nitro-Verbindung 3-4 Stdn. unter Rückfluß in ca. 100 ccm Dioxan. Nach dem Eindampfen fallen die Reaktionsprodukte kristallin an.

21. 4-Oximino-1-(4-nitro-phenyl)-buten-(2)-on-(1) (63) :

Aus Methanol/Aceton (19:1) farblose Kristalle, Schmp. $161-168^\circ$ (Zers.), Ausb. 80 %.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$ (220.2) Ber. C 54.55 H 3.66 N 12.72

Gef. C 54.50 H 3.81 N 12.88

IR (KBr): 3160 (OH), 1670 (CO), 1595/cm (C=C oder C=N)

22. 2-(2-Oximino-äthyliden)-tetralon-(1) (65) :

Aus Äthanol farblose Kristalle, Schmp. 144°, Ausb. 70 %.

$C_{12}H_{11}NO_2$ (201.2) Ber. C 71.62 H 5.51 N 6.96

Gef. C 71.82 H 5.57 N 6.77

IR (KBr) : 3170 - 3260 (OH), 1665 (CO), 1605 / cm (C=C
oder C=N)

23. 1.3-Dinitro-benzol (49) aus 4-aci-Nitro-crotonaldehyd (44) :

1 g einer Mischung äquimolarer Mengen von 4-aci-Nitro-crotonaldehyd, Kalium-Salz, (44) und aci-Nitro-acetaldehyd, Kalium-Salz, (6) wird in 20 ccm Wasser gelöst, mit 3 ccm Eisessig versetzt und bis zum Sieden erhitzt. Man kühlt auf Raumtemperatur, extrahiert mit CH_2Cl_2 , wäscht den Auszug mit Wasser und trocknet über $CaCl_2$. Zur Reinigung chromatographiert man mit CH_2Cl_2 an Al_2O_3 (Woelm, Akt.-St. III).

Das Produkt ist nach IR-Spektrum und Misch-Schmp. identisch mit 1.3-Dinitro-benzol (49). Ausb. 20 %.

24. 3.5-Dinitro-toluol (50):

Eine Lösung von 0.5 g 4-aci-Nitro-2-methyl-crotonaldehyd, Natrium-Salz, (46) und 0.5 g aci-Nitro-acetaldehyd, Kalium-Salz, (6) in 20 ccm Wasser wird mit 5 ccm Eisessig versetzt und bis zum Sieden erhitzt. Man arbeitet auf wie bei 49.

Aus CH_2Cl_2 blaßgelbe Kristalle, Schmp. 92° (Lit-Schmp. 92-93°¹⁰), Ausb. 24 %.

$C_7H_6N_2O_4$ (182.1) Ber. C 46.16 H 3.32 N 15.38
Gef. C 46.15 H 3.58 N 15.12

25. 3.5-Dinitro-biphenyl (51) :

Zu einer siedenden Lösung von 1.20 g Phenylacetaldehyd (47) und 2.32 g 2 in 15 ccm Äthanol gibt man eine Lösung von 1.2 g Kalium in 15 ccm Äthanol, erhitzt 3 Min. unter Rückfluß, läßt noch 15 Min. heiß stehen, fügt dann 15 ccm Wasser und 10 ccm Eisessig hinzu und erhitzt erneut 4 Min. auf Siedetemperatur. Es wird wie bei 49 aufgearbeitet.

Aus CCl_4 , farblose Kristalle, Schmp. 149° (Lit.-Schmp. $147.5 - 148.5^\circ$ ¹¹), Ausb. 40 %.

$C_{12}H_8N_2O_4$ (244.2) Ber. C 59.00 H 3.28 N 11.45
Gef. C 59.23 H 3.54 N 11.49

26. 2.4-Dinitro-toluol (54) :

Eine Lösung von 5.0 g 1-aci-Nitro-penten-(2)-on-(4), Kalium-Salz, (8) und 4.0 g aci-Nitro-acetaldehyd, Kalium-Salz, (6) in 100 ccm Wasser wird mit 20 ccm Eisessig versetzt und 2-3 Min. zum Sieden erhitzt. Man arbeitet auf wie bei 49. Nach der Reinigung über Al_2O_3 wird auf einer präparativen Kieselgel-Platte mit $CHCl_3/CCl_4$ (1:1) aufgetrennt.

Identifizierung durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum.
Ausb. 4 % .

Darstellung der Pyrrole 61 und 62 :

1 g des betreffenden aci-Nitro-Salzes und 10 g Natrium-dithionit werden in 20 ccm Wasser 10 Min. unter Rückfluß erhitzt. Man kühlt auf Raumtemperatur, extrahiert das Reaktionsprodukt mit CH_2Cl_2 , wäscht die organische Phase mit Wasser, trocknet über CaCl_2 und dampft i.Vak. ein.

27. 3-Methyl-2-phenyl-pyrrol (61) aus 38 :

Reinigung durch Sublimation bei 0.1 Torr/60 - 80°.

Farblose Nadeln, Schmp. 34°, Ausb. 18 %.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}$ (157.2) Ber. C 84.04 H 7.05 N 8.91

Gef. C 83.95 H 7.01 N 8.82

28. 3-Phenyl-pyrrol (62) aus 48 :

Reinigung durch Sublimation bei 0.1 Torr/90 - 100°.

Farblose Kristalle, Schmp. 40 - 43°, Ausb. 15 %.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$ (143.2) Ber. C 83.88 H 6.33 N 9.78

Gef. C 83.59 H 6.09 N 9.57

3-Benzoylpropionsäure (40) und 3-(p-Methoxy-benzoyl)-propionsäure (72) aus den Oximen 67 bzw. 71 :

Eine Lösung von 2 g des betreffenden Oxims in 50 ccm Dioxan wird bei 0° erst mit 8 ccm 40-proz. wäßr. Form-aldehyd und dann tropfenweise mit 4 ccm konz. Salzsäure versetzt. Man läßt 1 Stde. bei Raumtemperatur stehen, gießt in Eiswasser, extrahiert mit CH_2Cl_2 und dampft i.Vak. ein.

29. 3-Benzoylpropionsäure (40) aus 67 :

Aus H_2O farblose Kristalle. Identifizierung durch IR-Spektrum und Misch-Schmp. mit aus Benzol und Bernstein-säureanhydrid hergestellter 3-Benzoylpropionsäure.

Ausb. 50 %.

30. 3-(p-Methoxy-benzoyl)-propionsäure (72) aus 71 :

Aus Aceton farblose Kristalle, Schmp. $146 - 148^\circ$ (Lit.-Schmp. 147° ²⁸), Ausb. 75 %.

$C_{11}H_{12}O_4$ (208.2) Ber. C 63.45 H 5.81

Gef. C 63.48 H 6.06

31. 2-Formylmethylen-indanon-(1) (74) :

Eine Lösung von 2 g 2-(2-Oximino-äthyliden)-indanon-(1) (73) in 50 ccm Dioxan wird bei 0° erst mit 8 ccm 40-proz. wäßr. Formaldehyd und dann tropfenweise mit 4 ccm konz. Salz-säure versetzt. Man läßt 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen, gießt in Eiswasser und extrahiert mit CH_2Cl_2 . Die org. Phase wird über $CaCl_2$ getrocknet, i.Vak. eingedampft und mit $CHCl_3$ an Kieselgel chromatographiert (Woelm, zur Trockensäulenchromatographie, Akt.-St. III); eine schnell wandernde gelbe Zone enthält 74.

Reinigung durch Sublimation bei 0.2 Torr/ 100° .

Gelbe Kristalle, Schmp. $86 - 88^\circ$, Ausb. 40 %.

$C_{11}H_8O_2$ (172.2) Ber. C 76.73 H 4.68

Gef. C 77.10 H 4.50

32. 2-Cyanmethylen-indanon-(1) (75) :

Eine Lösung von 2 g 2-(2-Oximino-äthyliden)-indanon-(1) (73) in 50 ccm Dioxan wird mit 8 ccm 40-proz. wäbr. Formaldehyd und mit 4 ccm konz. Salzsäure versetzt. Man erhitzt 30 Min. unter Rückfluß, kühlt auf Raumtemperatur und gießt in Wasser ein. Es wird mit CH_2Cl_2 extrahiert, die org. Phase über CaCl_2 getrocknet und i.Vak. eingedampft. Man chromatographiert mit CHCl_3 an Kieselgel (Woelm, zur Trockensäulenchromatographie, Akt.-St. III); eine schnell wandernde gelbe Zone enthält 75.

Zur Reinigung sublimiert man bei 0.2 Torr/100 - 120°.

Aus Äthanol gelbe Kristalle, Schmp. 135°, Ausb. 30 %.

$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{NO}$ (169.2) Ber. C 78.09 H 4.17 N 8.28

Gef. C 78.00 H 4.22 N 7.90

33. 2-(2-Chlor-2-oximino-äthyliden)-indanon-(1) (82) :

Zu einer Lösung von 1 g 2-Chlor-3-nitro-1-äthylpyridinium-tetrafluoroborat (77)¹⁸⁾ in 10 ccm Acetonitril gibt man unter Rühren ein Suspension von 0.9 g 81 in 20 ccm Methanol. Nach 20 Min. gießt man in CH_2Cl_2 / Wasser (100 + 30), wäscht mit H_2O , trocknet über CaCl_2 und engt i.Vak. auf ca. 10 ccm ein. Dabei fällt 82 in kristalliner Form aus. Man wäscht mit CHCl_3 / CCl_4 (1:3).

Aus CHCl_3 / CCl_4 (1:3) farblose Kristalle, Schmp.

168 - 170°, Ausb. 50 %.

$C_{11}H_8ClNO_2$ (221.6) Ber. C 59.61 H 3.63 N 6.32

Gef. C 59.41 H 3.77 N 6.40

IR (KBr) : breite Bande um 3290 (OH), 1690/cm (CO)

Umsetzung der sekundären aci-Nitro-Salze 83 und 87
mit Ammoniumperoxodisulfat :

Zu einer Lösung von 0.05 Mol des betreffenden aci-Nitro-Salzes und 3 g Natriumhydrogencarbonat in 200 ccm Wasser gibt man 100 ccm CH_2Cl_2 und unter Rühren tropfenweise eine Lösung von 4.5 g Ammoniumperoxodisulfat in 60 ccm Wasser. Man rührt 2 Stdn., setzt dann nochmals tropfenweise eine Lösung von 2.3 g Ammoniumperoxodisulfat in 30 ccm Wasser sowie 1 ccm 1-proz. wäbr. Silbernitrat zu und rührt weitere 2 Stdn. . Die Methylenchlorid-Schicht wird dabei wiederholt erneuert (insgesamt 5 mal 100 ccm). Die vereinigten Methylenchlorid-Phasen werden über $CaCl_2$ getrocknet und i.Vak. eingedampft.

34. 2-(2-Oxo-propyliden)-indanon-(1) (84) aus 83 :

Reinigung durch Sublimation bei 0.5 Torr.

Aus Äthanol hellgelbe Kristalle, Schmp. 99° (Lit.-Schmp. 99°²⁹⁾), Ausb. 56 %.

$C_{12}H_{10}O_2$ (186.2) Ber. C 77.40 H 5.41

Gef. C 77.12 H 5.47

35. 1-Phenyl-penten-(2)-dion-(1.4) (88) aus 87 :

Reinigung durch Sublimation bei 0.3 Torr/40 - 50°.

Aus CCl_4 durch Lösen bei 40° und Abkühlen auf -15°
hellgelbe Kristalle, Schmp. 45° (Lit.-Schmp. 46°²⁹),
Ausb. 25 %.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (174.2) Ber. C 75.83 H 5.79

Gef. C 75.28 H 5.89

36. 2.3-Dimethyl-2.3-dinitro-1.4-bis-[indanon-(1)-yliden-(2)]-butan (89) :

Zu einer Lösung von 2.5 g 2-(2-aci-Nitro-propyliden)-indanon-(1), Kalium-Salz, (83) in 30 ccm Eisessig fügt man unter Rühren bei 15° 2.4 g Bleidioxid in kleinen Anteilen. Anschließend läßt man noch 2 Stdn. bei Raumtemperatur rühren, versetzt mit 100 ccm Wasser und extrahiert mit CH_2Cl_2 (insgesamt 5 mal 50 ccm). Die vereinigten Methylenchlorid-Phasen werden mit 10-proz. wäßr.

Natriumhydrogencarbonat gewaschen, über CaCl_2 getrocknet und auf ein Drittel des Volumens eingeengt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und mehrmals mit Aceton gewaschen. Zur Reinigung wird in CH_2Cl_2 unter Kochen am Rückfluß gelöst und mit Isopropylalkohol ausgefällt. Farblose Kristalle, Schmp. 196° (Zers.), Ausb. 60 %.

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$ (432.4) Ber. C 66.66 H 4.66 N 6.48

Gef. C 66.36 H 4.56 N 6.37

IR (KBr) : 1700 (CO), 1515 und 1320/cm (NO_2)

37. 1-Phenyl-penten-(2)-dion-(1.4) (88) aus 4-aci-Nitro-1-phenyl-penten-(2)-on-(1), Kalium-Salz, (87) mit Zinn(II)-chlorid :

0.5 g Zinn(II)-chlorid ($\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) werden in 3 ccm Dioxan und 1 ccm konz. Salzsäure gelöst. Man kühlt auf 0° und versetzt zuerst mit 1 ccm 40-proz. wäbr. Formaldehyd und dann mit 0.24 g 87 in 1 ccm Wasser. Man läßt 1 Stde. bei Raumtemperatur stehen, gießt in Eiswasser und extrahiert mit Äther. Die organische Phase wird 2 mal mit Wasser gewaschen, über CaCl_2 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Zur Reinigung filtriert man mit CH_2Cl_2 über Al_2O_3 (Woelm, Akt.-St. III) und trennt auf einer präparativen Kieselgel-Platte (PSC-Platten, Merck, F 254) mit $\text{CCl}_4/\text{Aceton}$ (9:1). Eine schnell wandernde Zone enthält 88.

Identifizierung durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum, Ausb. 35 %.

38. 1-(4-Methoxy-phenyl)-penten-(2)-dion-(1.4) (91) :

0.23 g Zinn(II)-chlorid ($\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) werden in 5 ccm Dioxan und 2 ccm konz. Salzsäure gelöst. Man kühlt auf 0° und versetzt zuerst mit 1 ccm 40-proz. wäbr. Formaldehyd und dann mit 0.27 g 4-aci-Nitro-1-(4-methoxy-phenyl)-penten-(2)-on-(1), Kalium-Salz, (90) in 2 ccm Wasser. Man läßt 1 1/2 Stdn. bei Raumtemperatur stehen und arbeitet auf wie bei 88. Für die Auftrennung auf der präparativen Kieselgel-Platte verwendet

man CCl_4 /Aceton (4:1) als Laufmittel. Eine schnell wandernde Zone enthält 91.

Aus CCl_4 hellgelbe Kristalle, Schmp. 65° (Lit.-Schmp. 66° ²⁹),

Ausb. 25%.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (204.2) Ber. C 70.57 H 5.92

Gef. C 70.34 H 5.84

39. 4-Oximino-1-phenyl-penten-(2)-on-(1) (92) aus 4-aci-Nitro-1-phenyl-penten-(2)-on-(1), Kalium-Salz, (87) mit Natriumsulfit :

Zu einer Lösung von 0.5 g 87 in 4 ccm Eisessig fügt man 0.5 g Natriumsulfit in 1 ccm Wasser. Man rührt 8 Stdn. bei Raumtemp., versetzt mit Wasser und extrahiert mit Äther. Die org. Phase wird mit 10-proz. wäßr. Natriumhydrogencarbonat gewaschen, über CaCl_2 getrocknet und i.Vak. eingedampft.

Aus Methanol farblose Kristalle, Schmp. 130° (Lit.-Schmp. 131° ²⁹), Ausb. 33% .

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (189.2) Ber. C 69.83 H 5.86 N 7.40

Gef. C 69.50 H 5.94 N 7.13

40. Umsetzung von 1-Nitro-propen-(1) (98) mit Dimethylformamid-dimethylacetal (97) :

Man löst 0.45 g 1-Nitro-propen-(1) (98) und 1.2 g Dimethylformamid-dimethylacetal (97) in 25 ccm Äthanol und erhitzt 5 Min. am Rückfluß. Danach dampft man i.Vak. ein und trennt auf einer präparativen Kieselgel-Platte (PSC-Platten, Merck, F 254) mit Essigester/

Aceton (9:1). Eine gelbe Zone enthält 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen (2) ($R_f = 0.6 - 0.7$). Zur weiteren Reinigung chromatographiert man nochmals an einer präp. Kieselgel-Platte mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$ (9:1). Aus Isopropylalkohol gelbe Kristalle, Identifizierung durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum, Ausb. 13 % (bez. auf 90).

41. 1-Nitro-4-dimethylamino-2-phenyl-butadien-(1.3) (101):

Man löst 0.16 g 1-Nitro-2-phenyl-propen-(1) (100) und 0.6 g Dimethylformamiddimethylacetal (97) in 10 ccm Äthanol, erhitzt 1/2 Stde. am Rückfluß u. dampft i. Vak. ein. Aus Äthanol orangefarbene Täfelchen, Schmp. 145°, Ausb. 70 %.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ (218.3) Ber. C 66.04 H 6.47 N 12.83

Gef. C 65.70 H 6.17 N 12.80

IR (KBr) : 1605, 1530 und 1390/cm

NMR : siehe theor. Teil

42. 1-Nitro-2.4-bis-dimethylamino-butadien-(1.3) (103) :

Man löst 0.39 g 1-Nitro-2-dimethylamino-propen-(1) (102) und 1.5 g Dimethylformamiddimethylacetal (97) in 20 ccm Äthanol und erhitzt 3 Stdn. am Rückfluß.

Aus Benzol/Äthanol (4:1) orangegelbe Kristalle, Schmp. 167°, Ausb. 78 %.

$C_8H_{15}N_3O_2$ (185.2) Ber. C 51.87 H 8.16 N 22.69

Gef. C 51.59 H 8.05 N 22.49

IR (KBr) : 1625, 1550 und 1320/cm

NMR : siehe theor. Teil

43. 1-aci-Nitro-2.6-diphenyl-hexadien-(2.4)-on-(6), Natrium-Salz, (106) :

Zu einer Lösung von 2.2 g 1-Nitro-4-dimethylamino-2-phenyl-butadien-(1.3) (101) und 1.3 g Acetophenon (105) in 50 ccm absol. DMF gibt man unter Rühren in kleinen Anteilen 0.24 g Natriumhydrid. Man läßt noch 30 Min. bei Raumtemp. rühren und erhält nach dem Eindampfen i. Vak. ein dunkelrotes Öl. Das Produkt wird in CH_2Cl_2 gelöst, durch Zusatz von Äther gefällt, abgesaugt und mit Äther gewaschen. Das Lösungsmittel entfernt man im Vakuumexsikkator.

Dunkelrotes an der Luft zerfließendes Salz, Ausb. 65 %.

NMR : siehe theor. Teil

44. 1-aci-Nitro-5-methyl-2-phenyl-hexadien-(2.4)-al-(6), Natrium-Salz, (108) :

Zu einer Lösung von 3.0 g 101 und 1.0 g Propionaldehyd (45) in 50 ccm absol. THF gibt man bei 0° unter Rühren in kleinen Anteilen 0.35 g Natriumhydrid. Man läßt noch 5 Min. bei 0° und 30 Min. bei Raumtemp. rühren und fügt dann 50 ccm Äther hinzu. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Dunkelrotes an der Luft zerfließendes Salz, Ausb. 70 %.

IR (KBr) : 1610 (CO), 1530/cm (= NO₂⁻)

NMR : siehe theor. Teil

45. 1-(O-Methyl-aci-nitro)-2.6-diphenyl-hexadien-(2.4)-on-(6) (107) :

Eine Lösung von 1 g 106 in 25 ccm Wasser und 15 ccm Dioxan wird mit 2 g Natriumhydrogencarbonat und 2 g Dimethylsulfat versetzt und bei Raumtemp. 6 Stdn. kräftig gerührt. Man extrahiert mit CH₂Cl₂ , wäscht die org. Phase mit Wasser, trocknet über CaCl₂ und dampft i.Vak.ein. Zur Reinigung kann man aus Methanol umkristallisieren oder schonender in wenig CH₂Cl₂ lösen und mit Methanol ausfällen.

Hellgelbe Nadeln, Schmp. 118 - 121°, Ausb. 46 %.

C₁₉H₁₇NO₃ (307.4) Ber. C 74.25 H 5.58 N 4.56

Gef. C 74.91 H 5.44 N 4.57

IR (KBr) : 1655 (CO), 1570 und 1370/cm (NO₂ CH₃)

NMR : siehe theor. Teil

46. 1-Chlor-1-nitro-2.2-bis-piperidino-äthylen (113) :

Zu einer Lösung von 1.0 g 1.1.1.2-Tetrachlor-2-nitro-äthan (112)^{3a}) in 5 ccm CH₂Cl₂ fügt man bei 0° tropfenweise unter Rühren eine Lösung von 1.5 g Piperidin in 2 ccm CH₂Cl₂ . Man läßt noch 15 Min. bei Raumtemp. rühren und filtriert den aus Piperidiniumchlorid bestehenden Niederschlag ab. Das Filtrat wird mit Wasser

gewaschen, über CaCl_2 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Aus Äthanol/Äther (1:1) gelbe Kristalle (Abkühlen auf -15°), Schmp. 172° , Ausb. 86 %.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{ClN}_3\text{O}_2$ (273.8)

Ber. C 52.65 H 7.36 Cl 12.95 N 15.35

Gef. C 52.35 H 7.27 Cl 13.75 N 15.05

IR (KBr) : 1545 (NO_2), 740/cm (C-Cl)

47. 1-Chlor-1-nitro-2.2-bis-diäthylamino-äthylen (114) :

Zu einer Lösung von 1.0 g 1.1.1.2-Tetrachlor-2-nitroäthan (112) in 5 ccm CH_2Cl_2 gibt man bei 0° tropfenweise und unter Rühren eine Lösung von 1.7 g Diäthylamin in 3 ccm CH_2Cl_2 . Man läßt noch 15 Min. bei Raumtemp. rühren und arbeitet auf wie bei 113.

Aus Cyclohexan gelbe Kristalle, Schmp. 78° , Ausb. 60 %.

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{ClN}_3\text{O}_2$ (249.7)

Ber. C 48.09 H 8.07 Cl 14.19 N 16.83

Gef. C 48.37 H 8.21 Cl 14.49 N 16.48

IR (KBr) : 1520 (NO_2), 745/cm (C-Cl)

Lebenslauf

Eckhard Dehmel

geboren am 28.4.1944 in Lüneburg als Sohn des Apothekers Paul Dehmel und seiner Ehefrau Anneliese, geb. Zufall

Schulen

1950-52 Volksschule in Lüneburg

1952-54 Volksschule in Lüchow

1954-55 Mittelschule in Lüchow

1955-63 Gymnasium in Lüchow

Reifeprüfung

Frühjahr 1963 in Lüchow

Pharmazeut. Praktikum

1963-65 in der Alten Rats-Apotheke in Winsen/Luhe

Pharmazeut. Vorexamen

Frühjahr 1965 in Lüneburg

Pharmazeut. Studium

WS 1965/66 bis SS 1969

Universität Tübingen

Pharmaz. Staatsexamen

Frühjahr 1969

Beginn der Dissertation

Herbst 1969 am Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München

